



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

ARY



3



Harvard College Library

FROM THE REQUEST OF

EDWIN CONANT

(Class of 1824)

This fund is \$28,000, and of its income one quarter shall be spent for books and three quarters be used for the general purposes of the Library. — *Vote of the President and Fellows May 28, 1892.*

SCIENCE CENTER LIBRARY

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG-Breslau, **J. M. VAN BEMMEL**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris,
B. BRAUNER-Prag, **F. W. CLARK**-Washington, **A. CLASSEN**-Aachen,
W. CROOKES-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-
Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-
Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Genf, **K. KRAUT**-
Hannover, **F. W. KÜSTER**-Charlottenburg, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W.**
MALLET-Virginia, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Einundfünfzigster Band.

Mit 61 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1906.

7-48

Sei 12.5.170



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. Oktober 1906.

	Seite
HANS PICK und R. AREGG, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II. Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO. Mit 1 Figur im Text. (8. August 1906.)	1
J. OLIE jr., Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate. Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel. (20. Juli 1906.)	29
RICHARD LORENZ und W. RUCKSTUHL, Kaliumbleichchloride. Mit 2 Figuren im Text. (5. September 1906.)	71
RICHARD LORENZ und HANS HAUSER, Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. (21. August 1906.)	81
ERNST BECKMANN, Molekulargrößen einiger anorganischer Körper. Mit 2 Figuren im Text. (4. August 1906.)	96
R. HARMAN ASHLEY, Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten. (22. August 1906.)	116
SETH E. MOODY, Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	121
ERNST JÄNECKE, Über eine neue Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der VAN'T HOFF'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. Mit 14 Figuren im Text. (8. August 1906.)	132
ALBERT HILEMAN, Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	158
GREGORY PAUL BAXTER und FLETCHER BARKER COFFIN, Revision des Atomgewichtes von Kobalt. 4. Mitteilung: Die Analyse von Kobaltchlorid. (25. August 1906.)	171

Heft 2.

Ausgegeben am 18. November 1906.

M. LE BLANC und K. NOVOTNÝ, Über die Kaustizierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat im Kalk. Mit 1 Figur im Text. (18. August 1906.)	181
GREGORY PAUL BAXTER und MURRAY ARNOLD HINES, Revision des Atomgewichtes von Mangan. (5. September 1906.)	202

	Seite
RUDOLF RUEB, Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (25. August 1906.)	223
B. M. MARGOSCHES, Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats. II. Mitteilung. (18. September 1906.)	231
ERNST BECKMANN, Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin. (4. August 1906.)	236
F. HABER und F. FLEISCHMANN, Über die Knallgaskette. I. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text. (31. August 1906.)	245

Heft 3.

Ausgegeben am 8. Dezember 1906.

F. HABER und GLYN W. A. FOSTER, Über die Knallgaskette. II. Mitteilung. 31. August 1906.)	289
RUDOLF RUEB, Über die Legierungen des Palladiums mit Silber. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (13. September 1906.)	315
F. DOLEZALEK und K. FINCKH, Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat. Mit 1 Figur im Text. (25. September 1906.)	320
MASUMI CHIKASHIGÉ, Über Wismut-Thalliumlegierungen. XXXVI. Mit 2 Figuren im Text. (6. Oktober 1906.)	328
F. HABER und F. FLEISCHMANN, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. Mit 1 Figur im Text. (11. September 1906.)	336
MAX GRÖGER, Über die Chromate des Nickels. (16. Oktober 1906.)	348
F. HABER, Über die Knallgaskette. III. Mitteilung. (14. September 1906.)	356
WILH. MOLDENHAUER, Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium. Mit 3 Figuren im Text. (26. September 1906.)	369
RUDOLF RUEB, Über die Legierungen des Palladiums mit Gold. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (10. Oktober 1906.)	391

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Dezember 1906.

W. GUERTLER, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. XXXVII. Mit 21 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	397
Autorenregister für die Bände 49, 50, 51	434
Sachregister für die Bände 49, 50, 51	439

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 51.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEIG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Hans Pick und R. Abegg, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II. Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO. Mit 1 Figur im Text. (8. August 1906)	1
J. Olie jr., Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate. Mit 5 Figuren im Text u. 1 Tafel. (20. Juli 1906.)	29
Richard Lorenz und W. Ruckstuhl, Kaliumbleichloride. Mit 2 Figuren im Text. (5. September 1906.)	71
Richard Lorenz und Hans Hauser, Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. (21. August 1906.)	81
Ernst Beckmann, Molekulargrößen einiger anorganischer Körper. Mit 2 Figuren im Text. (4. August 1906.)	96
R. Harman Ashley, Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten. (22. August 1906.)	116
Seth E. Moody, Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	121
Ernst Jänecke, Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. Mit 14 Figuren im Text. (8. August 1906.)	132
Albert Hileman, Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1906.)	158
Gregory Paul Baxter und Fletcher Barker Coffin, Revision des Atomgewichtes von Kobalt. 4. Mitteilung: Die Analyse von Kobaltchlorid. (25. August 1906.)	171

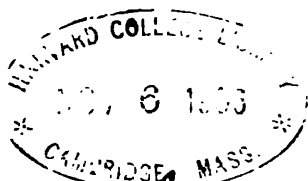
Dieses Heft ist ausgegeben am 18. Oktober 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 11. Oktober 1906):

- F. Haber u. F. Fleischmann, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.
- R. Ruer, Über Palladiumsilberlegierungen.
- F. Haber, Über die Knallgaskette. III.
- B. Margosches, Beiträge zur Kenntnis des Silberchromates. II.
- F. Dolezalok u. K. Finkh, Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd.
- Masumi Chikashigé, Über Wismut-Talliumlegierungen. XXXVI.
- W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. XXXVII.
- B. N. Menshutkin, Über einige Kristallalkoholate. I—IV.
- W. Moldenhauer, Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium.
- R. Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Gold.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



Conant Fund

Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II.¹

Das Nitrit-Ion und sein Gleichgewicht mit Nitrat und NO.

Nach der Dissertation² von HANS PICK

bearbeitet von R. ABEGG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: I. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von AgNO_2 . — II. Gleichgewicht AgNO_2 mit Ag , NO , AgNO_3 . Stabilität der Nitrite. — III. Der Silbernitritkomplex. — IV. Quecksilbernitritkomplex. — Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Für die Anionen haben sich vielfach die Löslichkeitsverhältnisse und die Komplexbildung ihrer Schwermetallsalze als charakteristisch erwiesen. Den geeignetsten Ausgangspunkt für die Untersuchung des Nitrit-Ions bot sein einziges mäßig schwerlösliches Salz, das Silbernitrit.

I. Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits.

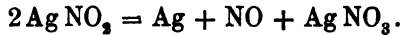
Über die Löslichkeit des Silbernitrits liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. Die erste genauere Bestimmung wurde von NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI³ gemacht. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 15° . Merkwürdigerweise erhielten sie, wenn sie zuerst bei 50° sättigten und dann die Temperatur auf 15° erniedrigten, einen kleineren Sättigungswert, obwohl die Löslichkeit mit der Temperatur beträchtlich steigt. Wir stellten daher neue Löslichkeitsversuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 33° an und konnten konstatieren, daß das Verhalten des Silbernitrits ein völlig normales ist, d. h. daß sich die Werte für die Sättigungskonzentrationen bei Annäherung von höherer und tieferer Temperatur in gleicher Weise bis auf die Versuchsfehler reproduzieren lassen. Allerdings ist die Bestimmung der Löslichkeit, wie

¹ Siehe *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 293. Das Oxalat-Ion.

² Breslau 1906.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 22 (1897), 145.

sich zeigte, nach oben hin begrenzt, denn bereits bei 40° zersetzt sich das Silbernitrit (vgl. Teil II) in erheblichem Maße unter Abscheidung von metallischem Silber gemäß der Gleichung



Beim Öffnen einer Flasche mit Silbernitritlösung, die auf 50° erhitzt worden war, entstand braunes NO₂, während die geschlossene Flasche kein gefärbtes Gas zeigte. Titrierte man eine solche Lösung, so fand man einen weit größeren Gehalt an Silber als an Nitrit.

Der Silbergehalt wurde durch Titration mit Rhodankalium und Ferrisulfat als Indikator, die Nitritbestimmung durch Titration mit Permanganat ausgeführt. Waren Lösungen mit hohem Nitritgehalt zu bestimmen, so mußte das Ansäuern der Lösung für die Oxydation durch Permanganat sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst N₂O₃ entwich. Es empfahl sich daher, erst eine ungefähre Bestimmung auszuführen, und dann bei einer weiteren Bestimmung zunächst die nahezu ausreichende Menge Permanganat zuzusetzen, darauf vorsichtig anzusäuern und erst dann die Titration zu Ende zu führen.

NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI geben ihre Bestimmungsmethode nicht an. Sollten sie jedoch den Gehalt an Silbernitrit nur durch Permanganattitration bestimmt haben, so wäre eine Erklärung für ihre merkwürdige Beobachtung leicht zu geben. Sie erhitzten ihre Lösungen vorübergehend auf 50°. Dabei bildete sich durch Zersetzung (die sie übrigens nicht bemerkt haben) Silbernitrat. Dieses muß als gleichioniger Zusatz eine Löslichkeitserniedrigung des Silbernitrits hervorrufen (s. u.). Erniedrigten sie also die Temperatur wieder auf 15°, so mußte zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsproduktes

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_2'] = L$$

die Konzentration der NO₂'-Ionen kleiner sein als für reine Silbernitritlösungen, in denen $[\text{Ag}'] = [\text{NO}_2']$.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Resultate dreier voneinander unabhängiger Löslichkeitsversuche bei 25°.

Da die Nitritlösungen sehr verdünnt waren und die Permanganattitration in diesem Falle zu keinem scharfen Umschlag führt, weil die Oxydation der letzten Spuren Nitrit durch verdünntes Permanganat nur sehr träge verläuft, wurde stets mit einigen Tropfen Permanganat über- und mit Oxalat zurücktitriert, wodurch sich gut übereinstimmende Resultate erzielen ließen. Wie man sieht, besteht

Tabelle 1.

Nr.	Silbergehalt Mol/l	Nitritgehalt Mol/l	Differenz
1	0.0267	0.0257	0.0010
2	0.0266	0.0257	0.0009
3	0.0266	0.0259	0.0007

aber stets eine kleine Differenz zwischen dem Nitrit- und Silbergehalt, die wir anfänglich für eine analytische Ungenauigkeit hielten. Da jedoch mit verschiedenen Titrationslösungen immer wieder eine Abweichung im gleichen Sinne gefunden wurde, müssen wir annehmen, daß auch bereits bei 25° die oben erwähnte Zersetzung des Silbernitrits, allerdings nur sehr langsam und in geringem Umfange, vor sich geht. In den Versuchen der Tabelle 1 liegen also eigentlich nicht Löslichkeiten von reinem Silbernitrit, sondern Löslichkeiten des Salzes unter Nitratzusatz vor, dessen Konzentration durch die kleine Differenz gegeben wird. Da später noch Versuche unter Silbernitratzusatz gemacht wurden, kann man die kleine Korrektur für nitratfreie Lösung durch Extrapolation anbringen und erhält dann für die Löslichkeit des reinen Silbernitrits bei 25°

$$c = 0.0260 \text{ Mol/l.}^1$$

Für die Bestimmung der Löslichkeit bei anderen Temperaturen wurde von dieser Korrektur abgesehen, da sie, bereits bei 25° ihrem Betrage nach unwesentlich, für niedrigere Temperaturen noch geringer werden dürfte. Nur der Wert bei 33° ist von geringerer Zuverlässigkeit. Alle Gleichgewichte stellten sich nach etwa eintägigem Schütteln im Thermostaten gut ein.

Tabelle 2.

Temperatur	AgNO ₃ Löslichkeit Mol/l	Temperatur	AgNO ₃ Löslichkeit Mol/l
0°	0.0113	18°	0.0216
8°	0.0159	25°	0.0260
14°	0.0189	33°	0.0370
16°	0.0203		

¹ LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1263, fanden neuerdings in guter Übereinstimmung mit unseren Wert 0.0263 Mol/l.

Da Silbernitrit ein ziemlich schwer lösliches Salz ist, lag die Vermutung nahe, daß es in Sättigungskonzentration vollständig in seine Ionen dissoziiert sei. Wenn dies der Fall ist, dann ist sein Löslichkeitsprodukt

$$L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]$$

gleich dem Quadrat seiner Löslichkeit. Das Produkt $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]$ muß aber auch konstant bleiben beim Zusatz weiterer Ag^+ -Ionen, die man z. B. in Gestalt von Silbernitrat in die Lösung bringt. Dann müßte die Löslichkeit des Silbernitrits gemäß der NERNSTschen Theorie der Löslichkeitserniedrigung proportional dem Zusatz von dissoziiertem Silbernitrat sinken. Dies ist jedoch nicht der Fall.¹ Während NAUMANN und RÜCKER hieraus den Schluß zogen, daß die Theorie unzulänglich sei, gelang es uns, unter der Annahme unvollständiger Dissoziation des Silbernitrits die Konstanz des Löslichkeitsproduktes zu beweisen.

Es wurde zunächst durch Potentialmessung der Silber-Ionengehalt einer bei 25° mit AgNO_2 gesättigten, also 0.0265 Ag -normalen Lösung ermittelt.

Das Potential der gesättigten Silbernitritlösung gegen eine 0.0224 Ag^+ -Ionen-normale Silbernitratlösung ergab sich zu +0.011 V. Somit ist nach der NERNSTschen Formel

$$0.011 = 0.059 \log \frac{0.0224}{[\text{Ag}^+]_x},$$

woraus für den Silberionengehalt der gesättigten Silbernitritlösung

$$[\text{Ag}^+]_x = 0.0146$$

folgt. Demnach ist von 0.0265 Mol gelösten Silbers nur 0.0146 Mol als Ag^+ -Ion, daher 0.0119 Mol. undissoziiertes AgNO_2 vorhanden und der Dissoziationsgrad dieser Lösung beträgt $\alpha = 0.55$ d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissoziiert.² Auf dieses Resultat deuten auch Leitfähigkeitsmessungen von ROSZKOWSKI und NIEMENTOWSKI hin. Wie wir später (Teil III) sehen werden, müssen jedoch auch diese Zahlen wegen Komplexbildung noch eine kleine Korrektur erleiden.

¹ Vgl. NAUMANN und RÜCKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 2292 und ABECK und PICK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 2571.

² LEY und SCHÄFER berechnen aus Leitfähigkeitsmessungen $\alpha = 0.59$.

Zur Bestätigung des gefundenen Dissoziationswertes wurden nunmehr Löslichkeitsuntersuchungen bei Nitratzusatz gemacht. Durch Titration wurde der Silber- und Nitritgehalt ermittelt. Die Differenz gab das Silbernitrat. Die Dissoziation des letzteren wurde aus Leitfähigkeiten berechnet, wie sie KOHLRAUSCH und HOLBORN¹ nach Messungen von LÖB und NERNST angeben. Die Dissoziation des Silbernitrats wurde als unbeeinflusst durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt AgNO_3 wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflusst wird². Die Menge dissoziierten Silbernitrits wurde erhalten, indem man vom Gesamtnitrit die oben berechnete Menge undissoziierten Nitrits abzog, die in jeder gesättigten Lösung zugegen sein muß und im Sinne der NERNSTschen Theorie durch Zusätze nicht variiert wird. Die in dieser Weise berechneten Werte von L zeigen gute Konstanz, wie Tabelle 3 lehrt, dagegen zeigen die Werte der Spalte 4, welche das Produkt aus Gesamtsilber und Gesamtnitrit darstellen, naturgemäß keine Konstanz.

Tabelle 3.

Nr.	1. Silberkonz. durch Titration bestimmt	2. Nitritkonz. durch Titration bestimmt	3. AgNO_3 als Differenz	4. Silber × Nitrit	5. $L_{250} =$ [Ag][NO ₂ ']
1	0.0260	0.0260	0.0000	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
2	0.0363	0.0209	0.0154	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
3	0.0510	0.0174	0.0336	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
4	0.0735	0.0156	0.0579	$11.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Somit verbindet sich das Resultat der Potentialmessung mit der rein chemischen Untersuchung zu einem befriedigenden Ergebnis.

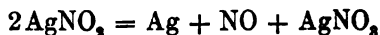
II. Das Gleichgewicht des Silbernitrits mit Silbernitrat, Stickoxyd und Silber.

Wie bereits im vorigen Teil gelegentlich der Löslichkeitsversuche mit Silbernitrit erwähnt wurde, zersetzt sich die Lösung dieses Salzes bei Temperaturen von etwa 40° an merklich unter Abgabe von Stickoxyd und Ausscheidung von metallischem Silber. Da über

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte (1898), Seite 162.

² Vergl. z. B. AREGO, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, S. 46, Stuttgart 1903.

diese Zersetzung, wie überhaupt über die aller Nitrite, in der Literatur nur unbestimmte, zum Teil einander widersprechende Angaben vorlagen, untersuchten wir den Vorgang näher. Bei Abschluß der Luft war das entstehende Gas farblos, erst bei Berührung mit dem Luftsauerstoff entstand braunes NO_2 . Das abgeschiedene Silber war ein fast rein weißes, feines Pulver. Ferner reicherten sich die Lösungen an Silberion an, während Nitrit verschwand. Es war daher anzunehmen, daß Nitrat entstand, und die Reaktion nach der Gleichung



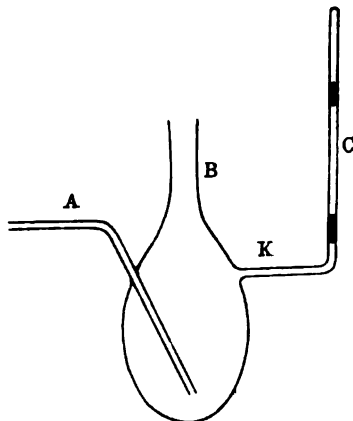
verlief. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde folgendermaßen verfahren: 3.0176 g Silbernitrit wurden in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht, mit etwas Wasser versetzt und offen auf dem Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich Stickoxyd, und Silber schied sich ab. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich alles Nitrit zersetzt. Darauf wurde mit Wasser auf das Volumen 100 ccm aufgefüllt, 10.02 ccm in eine gewogene Platinschale abpipettiert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 0.2626 g. Er wurde wieder gelöst, mit Cyankali versetzt und das Silber auf der Platinschale elektrolytisch abgeschieden. Das Gewicht des abgeschiedenen Silbers betrug 0.1659 g, somit 63.1 % des Lösungsrückstandes, während Silbernitrat 63.5 % Silber theoretisch enthält. Somit war der Übergang in Silbernitrat erwiesen. Ferner ergibt sich, daß die analysierte Lösung 0.1534 n. an Silber war, während sie 0.1960 n. gewesen wäre, wenn sich alles Silbernitrit darin ohne Abscheidung von Silber gelöst hätte. Somit sind 78.3 % Silber von der Gesamtmenge in Lösung geblieben. Wäre die Reaktion glatt nach der obigen Gleichung verlaufen, so hätten es nur 50 % sein dürfen. Somit war zu viel Nitrat entstanden. Durch weitere Versuche liefs sich nachweisen, daß bei Sauerstoffausschluß innerhalb der Versuchsfehler die Hälfte des Silbers metallisch abgeschieden wird.

Es scheint also, daß der Sauerstoff Nitrit direkt äußerst rasch zu Nitrat oxydieren kann. Nun wurde aber sonst bei Silbernitritlösungen oder Nitrit-Nitratgemischen stets beobachtet, daß sie recht beständig waren; eine Lösung, die an Silbernitrit gesättigt und in der festes Salz Bodenkörper war, blieb in ihrem Silbergehalt beim Stehen einige Zeit praktisch konstant. Blieb jedoch eine Lösung, in der sich der obige Zersetzungs Vorgang abgespielt hatte und in der AgNO_2 und Silber Bodenkörper waren, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wuchs ihr Silbergehalt rasch. Demnach wirkt das fein

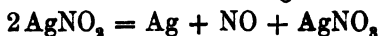
verteilte Silber, das bei jener Reaktion entstand, auf die direkte Oxydation des Silbernitrits zu Nitrat durch Luftsauerstoff katalytisch stark beschleunigend.

Weiter wurde festgestellt, daß die Zersetzung des Silbernitrits zu einem meßbaren Gleichgewichtszustande mit einem bestimmten NO-Druck führt.

Nach einigen Vorversuchen¹ wurde folgende Versuchsmethode gewählt. Das Reaktionsgemisch wurde in Flaschen aus dickwandigem Glase untergebracht, welche die aus der Figur ersichtliche Gestalt hatten. Seitlich war ein oben geschlossenes Kapillarrohr *K* angeschmolzen, in dem sich zwei Quecksilberfäden befanden, die ein Luftvolumen *C* einschlossen². In die Flasche wurde Silbernitrit gebracht, und zwar in so großer Menge, daß es stets Bodenkörper blieb. Ein zweites Rohr führte bis auf den Boden des Gefäßes. Durch dieses wurde vor dem Beginn des Versuches NO eingeleitet, bis alle Luft ausgetrieben war, dann bei *B* und schließlich bei *A* abgeschmolzen. Alsdann wurde die Flasche in ein Wasserbad gebracht, das durch einen hohlen Mantel mit siedendem Aceton ziemlich genau auf 55° gehalten wurde. Aus der Verkleinerung des Raumes *C* konnte man unter Berücksichtigung des anfänglichen äußeren Barometerdruckes vor dem Zuschmelzen, sowie einiger kleiner Korrekturen den in der Flasche herrschenden Druck ziemlich genau messen. Nach etwa 8—10 Tagen stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein.



Da die Reaktion nach der Gleichung



oder in Ionenschreibweise



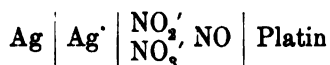
verlief, muß die Konstante des Gleichgewichtes

$$k = \frac{p_{\text{NO}}[\text{NO}_3^-]}{[\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]^2}$$

¹ Siehe Dissertation.

² Vergl. TAMMANN und NERNST, *Zeitschr. physik. Chem.* 9 (1892), 6.

sein, wo unter p_{NO} der Druck des Stickoxyds im Gleichgewicht zu verstehen ist. Silbermetall ist fester Bodenkörper, also von invariabler Konzentration. Wie man sieht, handelt es sich hier um einen Oxydations-Reduktionsvorgang. Zwei dreiwertige Stickstoffatome werden in ein zwei- und ein fünfwertiges umgewandelt, haben also nach der Reaktion zusammen sieben Wertigkeiten, während sie vorher nur sechs hatten.¹ Diese eine Valenzladung muß das ionisierte Silber hergeben, welches dabei seinerseits in den metallischen Zustand übergeht. Wir können uns diese beiden Vorgänge getrennt denken, indem wir uns eine elektromotorische Kette



vorstellen. Ist die Kette geschlossen und geht z. B. der + Strom in der Kette vom Pt zum Ag, so treten positive Elektronen am Platin ein und jede oxydiert $2\text{NO}_3'$ zu NO_3' und NO, während in dem anderen Halbelement gleichzeitig Ag^+ -Ion zu Ag entladen wird. Fließt dagegen der Strom umgekehrt, so geht Silber in Lösung, und gleichzeitig wird NO_3' und NO in $2\text{NO}_3'$ übergeführt. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das eine oder das andere Paar der galvanisch aneinander gekoppelten Vorgänge eintreten und erst dann ein Ende finden, wenn Gleichgewicht, d. h. solche Konzentrationen erreicht sind, daß die Tendenzen



einander gleich sind. Für diesen Zustand muß also

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3']}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_3']^2}$$

bestehen.

Da wir in unseren Versuchen Silbernitrit als Bodenkörper haben, so ist hier

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NO}_2'] = L,$$

dem Löslichkeitsprodukt bei der betreffenden Temperatur. Somit ist

$$k = \frac{p_{\text{NO}} [\text{NO}_3'] \cdot [\text{Ag}']}{L^2}.$$

Der NO-Druck ist somit noch nicht durch die Temperatur allein festgelegt, sondern hängt von der Ag^+ - und NO_3' -Konzentration

¹ Siehe ABERG und HEZZ, Chem. Praktikum, 2. Aufl., S. 41, Göttingen 1904.

ab. Natürlich läßt sich auch phasentheoretisch ableiten, wenn auch nur qualitativ, daß es sich hier nicht um ein „vollständiges“ Gleichgewicht handelt.¹

Wie wir sehen, hat die Berechnung von k die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes L bei 55° zur Voraussetzung. Da wir dieses L jedoch wegen der Zersetzbarkeit von AgNO_3 nicht direkt bestimmen können, so können wir es nur mit leidlicher Genauigkeit extrapolieren (s. w. u.), und wollen daher zunächst die Konstante

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{NO}_3'] \cdot p_{\text{NO}} = k L^2$$

auswerten.

Nachdem sich der NO-Druck in der Flasche konstant eingestellt und (unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes) bei 55° zu 4.28 Atm. ergeben hatte, wurde der Apparat in ein Temperaturbad von 65° gebracht. In wenigen Tagen stieg der Druck auf 6.29 Atm., um dann konstant zu bleiben. Da der Temperatursteigerung ohne Gleichgewichtsverschiebung nur eine Drucksteigerung im Verhältnis der absoluten Temperaturen, also 338:328, entsprochen hätte, lag also eine erhebliche Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur vor. Darauf wurde der Apparat wieder in das Bad von 55° gebracht. Nach 10 Tagen war der Druck wieder auf den alten Wert 4.28 Atm. gesunken und blieb dort konstant. Das Gleichgewicht war somit reversibel. Gleichzeitig konnte man beobachten, wie sich in der Flasche Silbernitrit im Laufe der Tage in langen Nadeln neu bildete. Nunmehr wurde die Flasche geöffnet, in ein Temperaturbad von 25° gebracht und der Silbergehalt nach einiger Zeit bestimmt. Die Lösung war 0.1903 n. an Silber. Eine merkliche Verschiebung des 55° -NO, NO_2' , NO_3' -Gleichgewichtes war dabei nicht zu fürchten, da die Reaktion nur sehr langsam verläuft. Nur Silbernitrit kristallisiert beim Abkühlen aus, da ja seine Löslichkeit bei 25° viel geringer als bei 55° ist. Da nun eine bei 25° gesättigte Silbernitritlösung 0.0117 Mol/l undissoziiertes Silbernitrit enthält, wurde dieser Betrag vom gefundenen Silbergehalt abgezogen. Der Rest — 0.1786 Mol/l — mußte als Nitrat in Lösung sein, da die Ionenlöslichkeit des Silbernitrits weder bei 25° noch bei 55° gegen-

¹ Wie die letzte Formel zeigt, würde z. B. durch gleichzeitige Sättigung mit AgNO_3 das Gleichgewicht vollständig werden, da die Formel dann als einzige Variable p_{NO} als Funktion der Löslichkeitsprodukte von AgNO_3 und AgNO_2 enthielte.

über einem solchen Überschufs an Silbernitrat für die Genauigkeit des Resultates in Betracht kommt.

Diese Menge Silbernitrat ist jedoch nicht vollständig in ihre Ionen dissoziiert. Leitfähigkeitsmessungen, aus denen wir den Dissoziationsgrad für die angegebene Konzentration berechnen können, liegen nur für 18° vor (vgl. KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte). Für 55° dürften die Dissoziationsverhältnisse wohl etwas anders, aber doch nicht sehr verschieden sein, so daß wir uns mit dem so berechneten Werte der Ionenkonzentration — 0.137 — begnügen können. Es ist dann

$$k L^2 = 4.28 \cdot 0.1372^2 = 0.81 \cdot 10^{-1}.$$

In ähnlicher Weise wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, nur wurde nicht von einer reinen wässrigen Lösung des Silbernitrits ausgegangen, sondern von vornherein 0.25 n. Nitrat in Gestalt von Kaliumnitrat zugesetzt. Der im Gleichgewicht bei 55° beobachtete NO-Druck betrug hier 3.64 Atm., die gefundene AgNO_3 -Konzentration 0.124 n. Der gemeinschaftliche Dissoziationsgrad der beiden starken Elektrolyte AgNO_3 und KNO_3 beträgt für die gemeinsame Lösung von den angegebenen Konzentrationen ca. 72.5% und es wird

$$k L^2 = 3.64 \cdot 0.725^2 \cdot 0.124 \cdot (0.124 + 0.250) = 0.89 \cdot 10^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist somit sehr befriedigend.

Um nun k selbst zu finden, müssen wir L_{55° berechnen. Da dies exakt nicht möglich ist, begnügen wir uns damit, einen ungefähren Wert in Anschlag zu bringen. Als Hilfsmittel hierfür bietet sich die unter Annahme konstanter Wärmetönung integrierte VAN 'T HOFFsche Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\log \frac{L_1}{L_2} = 219 q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

wo q in kg-Kalorien gemessen ist. Benutzen wir die Werte $L_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$ ¹ und $L_{25} = 2 \cdot 10^{-4}$, so ergibt sich $L_{55^\circ} = 6.6 \cdot 10^{-4}$.

¹ Diesen Wert ermittelten wir aus folgender Bestimmung der Molekularleitfähigkeit von Silbernitrit bei 0°:

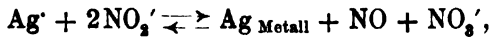
AgNO ₃ -Konzentration	Λ
0.0118 (gesättigt)	44.77
0.00565 (1/2 gesätt.)	53.28
0.00283 (1/4 gesätt.)	61.17
0.00141 (1/8 gesätt.)	68.01

$\Lambda_0 = \text{ca. } 65$

Damit wird

$$k = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{L_{55^\circ}} = \frac{0.85 \cdot 10^{-1}}{6.6^2 \cdot 10^{-8}} = 1.9 \cdot 10^5.$$

Danach berechnet sich die freie Energie A der Reaktion bei Konzentrations- resp. Gasdruck (in Atm.)-Einheit der Reaktionsteilnehmer



da

$$A = R T \ln k$$

ist, in kalorischem Maße zu ¹

$$A = 33000 \text{ cal.}$$

und in elektrischem zu

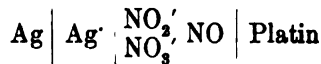
$$\varepsilon \cdot F = 7900 \text{ Voltcoul.},$$

wo F die Ladung eines Grammäquivalentes, ε die Spannung des Vorganges $\text{Ag}^* + 2\text{NO}_3' \rightarrow \text{Ag}_{\text{Metall}} + \text{NO} + \text{NO}_3'$.

Danach ist

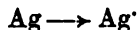
$$\varepsilon = 0.34 \text{ Volt.}$$

Unsere früher betrachtete elektromotorische Kette (vgl. S. 8)

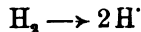


würde also diese Spannung (bei 55°) zeigen, wenn die Ionenkonzentrationen sämtlich 1 n. wären, und die Nitrit-Nitratlösung mit NO von 1 Atm. gesättigt ist.

Der Vorgang



verläuft, wie bekannt, bei Zimmertemperatur mit einer Kraft von — 0.77 Volt, wenn wir



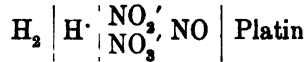
zum Nullpunkt setzen; die Abhängigkeit jener Größe von der Temperatur ist nicht bekannt; doch dürfte ihr Wert für 55° nicht

¹ Bzgl. der numerischen Werte der thermodynamischen Konstanten, vergl. Z. f. Elektroch. 12 (1906), 1.

allzusehr von dem genannten abweichen. Unter Benutzung desselben ergibt sich für 55°

$$\varepsilon_h(2\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3') = -0.43 - RT \ln \frac{p_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}_3']}{[\text{NO}_2']^2}$$

d. h. die Kette



liefert bei Einheit der Konzentrationen eine Spannung von 0.43 Volt, und zwar ist Wasserstoff negativer Pol, Wasserstoff tritt in den Ionenzustand; danach ist Wasserstoff noch immer ein um 0.43 Volt, also wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Nitrit, doch kann diese gegenseitige Stellung ganz verschoben werden durch die geringen Partialdrucke, die NO im allgemeinen besitzen wird, und die dem logarithmischen Zusatzgliede sehr groÙe positive Werte erteilen können.

Die Stabilität der Nitrite.¹

Das eben bestimmte Oxydationspotential

$$\varepsilon_h = -0.43 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{NO}_2')^2}{p_{\text{NO}} \cdot (\text{NO}_3')}$$

ist für die Existenz der verschiedenen Nitrite von ausschlaggebender Bedeutung; denn der Übergang in $\text{NO}_3' + \text{NO}$ geht um so stärker vor sich, je leichter reduzierbar das mit NO_2' kombinierte Kation ist.

So erklärt sich die Tatsache, daß nur die Nitrite der Alkalien und der stärksten Erdalkalien relativ beständig sind. Dagegen können die Nitrite der schwachen Kationen nicht oder nur dann bestehen, wenn durch starke Komplexbildung, wie z. B. bei Pt^{II} oder Co^{III} , diese Metalle erheblich unedler werden.

In wässerigen Lösungen ist außerdem die Entladbarkeit des H^+ -Ions zu berücksichtigen, da der Wert von ε_h gewöhnlich positiv sein wird, wenn nämlich durch Diffusion und Oxydation von NO an der Luft nur äußerst kleine Werte von p_{NO} aufkommen können. Die Entladung von H^+ bewirkt aber weiter ein Anwachsen von OH^- ge-

¹ S. Diss. I. Teil, woselbst die einschlägigen Einzeltatsachen und die zugehörige Literatur angeführt ist.

mäfs dem Wassergleichgewicht, und so scheiden sich entweder basische Salze resp. Hydroxyde (Zn, Cd, Cu usw.) ab, oder die Lösungen werden allmählich basisch, wie es bei den Alkalien tatsächlich beobachtet worden ist. Frische Lösungen der Alkalinitrite reagieren neutral, wie es der ziemlich grofsen Stärke¹ von HNO₂ entspricht.

Wie sich aus dem H₂/H⁺ und unserem obigen Potential leicht ableiten läfst, mufs in allen wässerigen Lösungen (bei 55°) das Gleichgewicht

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2']^2}{\sqrt{p_{\text{H}_2}} \cdot [\text{NO}_2] \cdot p_{\text{NO}}} = \text{ca. } 10^7$$

bestehen. Jeder der Stoffe NO, NO₂', H₂ oder OH' erhöht durch seine Konzentration die Beständigkeit von Nitrit. Dies spielt eine wesentliche Rolle beim Ferronitrit, wo die spezifische Additionsfähigkeit von NO an Fe²⁺ den Wert p_{NO} so stark erniedrigt, dafs momentane Zersetzung erfolgt.

Dafs Nitrite der schwachen Metallbasen wie Al, Fe^{III}, aus wässriger Lösung nicht darstellbar sind, beruht auf der starken Hydrolyse ihrer Salze und der Flüchtigkeit der salpetrigen Säure.

BERZELIUS formuliert die Zersetzung von Nitritlösungen durch die Gleichung



oder in Ionenschreibweise



oder schliesslich, wenn wir den Wertigkeitswechsel des N zum Ausdruck bringen wollen:

$$3\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^{\text{V}} + 2\text{N}^{\text{II}}. \quad (1)$$

Unsere für das Silbernitrit gültige Gleichung lautet dagegen:

$$2\text{N}^{\text{III}} = \text{N}^{\text{V}} + \text{N}^{\text{II}} - \oplus \text{ und } \text{Ag}' = \text{Ag} + \oplus. \quad (2)$$

Der Unterschied wäre demnach, wenn wir die BERZELIUSsche Gleichung uns zusammengesetzt denken, aus

¹ Dissoz.-Konst. nach SCHUMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 527, und nach BLANCHARD, *Ostw. Zeitschr.* **41** (1902), 681 gleich $4 \cdot 10^{-4}$, nach E. BAUER, *Ostw. Zeitschr.* **56** (1906), 215, gleich $6.5 \cdot 10^{-4}$, also ca. 80fach so stark als Essigsäure.



dafs das Reduktionsobjekt, in unserem Fall Silberion, vertreten wird durch ein weiteres Nitritstickstoffatom, welches aus seinem dreiwertigen Zustand in den zweiwertigen des NO übergeht, während wir im Fall der starken Kationen annehmen, dafs Wasserstoffion das Reduktionsobjekt und Wasserstoff das Reduktionsprodukt sei.

Da beide Vorgänge möglich sind, so müssen sie sich auch nebeneinander abspielen, und es ist nur die Frage, in welchem Masse etwa einer den anderen überwiegt. Die Antwort wird sich ergeben, sobald man die Tendenzen der Reaktionen



zahlenmäfsig kennt und dies ist für letztere Reaktion bisher nicht der Fall. Diese Kenntnis würde durch ein Gleichgewicht geliefert werden, das man zwischen NO und H_2 mit Nitrit und den Ionen des Wassers, d. h. in wässriger Lösung zu suchen hätte.

Wegen der Langsamkeit, mit der unser Gleichgewicht sich einstellt, ist es übrigens nicht wahrscheinlich, dafs es bei den Zersetzungen wesentlich mitspricht, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und in saueren Lösungen abspielen, da sich hier schnell freie salpetrige Säure bildet.

II. Komplexbildung des Silbernitrits.

Während die Löslichkeit des Silbernitrits durch Zusatz von Silberion, wie wir sahen, erniedrigt wurde, findet durch Zusatz von Nitrition eine Erhöhung der Löslichkeit statt. Dies läfst auf eine Komplexbildung schliessen. In der Tat sind mehrere Silbernitritdoppelsalze in festem Zustande bekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen den Nachweis eines Komplexsalzes in der Lösung bringen, sowie seinen Typus und seine Stabilität feststellen.

Der Komplex $Ag_m(NO_2)_n$, der sich aus seinen Einzelionen nach dem allgemeinen Schema



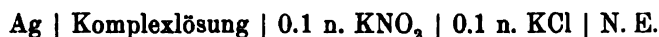
bildet, ist durch die Gleichgewichtskonstante

$$k_1 = \frac{[Ag^+]^m [NO_2']^n}{[Ag_m(NO_2)_n]} \quad (1)$$

charakterisiert.

Für die Bestimmung der Werte von m und n diene die von BODLÄNDER¹ angegebene Methode zur Ermittlung von Komplextypen durch Messung von Konzentrationsketten.

Die Messungen wurden gegen die $1/10$ n. Kalomelektrode unter Zwischenschaltung je einer reinen KCl- und KNO_3 -Lösung ausgeführt. Die Anordnung war also stets die folgende:



Die so ermittelten Potentialwerte der einzelnen Lösungen wurden im Sinne der Methode miteinander kombiniert. Folgende beiden Tabellen fassen die erhaltenen Resultate zusammen:

Tabelle 4.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Konz. KNO_3	Komplex- konz.		Konz. KNO_3	Komplex- konz.	
1	0.584	0.0500	0.0170	0.584	0.0250	1.04
2	0.584	0.0500	0.0345	0.584	0.0125	1.08
3	0.584	0.0500	0.0520	0.584	0.00625	1.08
4	0.584	0.0500	0.0685	0.584	0.00313	1.04
5	0.292	0.0250	0.0175	0.292	0.0125	1.01
6	0.292	0.0250	0.0350	0.292	0.00725	1.02
7	0.292	0.0250	0.0510	0.292	0.00313	1.05

Tabelle 5.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2 in Volt	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Konz. NO_2^- -Ion.	Komplex- konz.		Konz. NO_2^- -Ion.	Komplex- konz.	
1	0.379	0.0250	0.0295	0.219	0.0250	2.09
2	0.379	0.0125	0.0295	0.219	0.0125	2.09
3	0.379	0.00625	0.0295	0.219	0.00625	2.09
4	0.379	0.00313	0.0300	0.219	0.00313	2.11

Für die in Tab. 5 aufgenommenen Nitritkonzentrationen wurden die Dissoziationswerte für Kaliumnitrit aus Leitfähigkeitsmessungen (s. Diss. Tab. 1) benutzt. Der in der Lösung vorherr-

¹ Festschr. f. DEDEKIND, Braunschweig 1901; s. auch *Z. anorg. Chem.* 39 (1902), 597.

schende, wenn nicht überhaupt allein auftretende Komplex muß danach vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$ sein. Er entspricht also dem in fester Form bekannten Doppelsalz $2\text{KNO}_2 \cdot 2\text{AgNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kennt man das Potential einer Lösung von bekanntem Silberiongehalt gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Elektrode, so kann man nach der NERNST'schen Formel die Konzentration des Silberions in den Komplexlösungen berechnen und demnach auch die Konstante des Komplexzerfalls

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}][\text{NO}_2]_2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$$

finden. Nun ist die EMK einer 0.083 ionennormalen Silbernitratlösung gegen die $\frac{1}{10}$ n.-Elektrode 0.398 Volt¹ und zwar ist Silber Niederschlags Elektrode, also positiv. Danach ergeben sich folgende Werte für die Komplexkonstante:

Tabelle 6.

Nr.	Konz. NO_2' - Ion	Konz. $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'$	EMK gegen 0.1 N.-E.	Konz. Ag' -Ion (berechnet)	$k_1 =$ $\frac{[\text{Ag}][\text{NO}_2]_2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}$
1	0.379	0.0500	0.2655	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$
2	0.379	0.0250	0.2485	$2.43 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$
3	0.379	0.0125	0.2310	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
4	0.379	0.00625	0.2135	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$
5	0.379	0.00313	0.1970	$3.25 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
6	0.219	0.0250	0.2780	$7.68 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$
7	0.219	0.0125	0.2615	$4.03 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
8	0.219	0.00625	0.2430	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
9	0.219	0.00313	0.2270	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$
Mittel					$1.47 \cdot 10^{-3}$

Die für k_1 gefundenen Werte steigen ein wenig mit fallender Konzentration des Kaliumnitrits wie des Silbernitrits. Doch ist es schwer, aus dem geringen Gang einen bestimmten Schluss zu ziehen. Die mangelhafte Kenntnis des Dissoziationsgrades für Kaliumnitrit, wie sie Leitfähigkeitsbestimmungen mit sich bringen können, kann bereits für die Inkonstanz verantwortlich sein. Andererseits ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß in geringerem Maße noch andere Komplexe auftreten.

¹ Siehe ABEGG und SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 307.

Zwei weitere Vernachlässigungen sind 1. das merkliche Konzentrationen von AgNO_2 neben dem Komplexe bestehen und 2. das die Ionenkonzentration $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']$ geringer als seine hier eingesetzte Gesamtkonzentration ist. Demnach muß der wahre Wert von $k_1 > 1.47 \cdot 10^{-8}$ sein.

Die Gleichgewichtskonstante des Silbernitritkomplexes mit seinem Neutralteil AgNO_2 und NO_2' -Einzelnionen

$$k_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{AgNO}_2][\text{NO}_2']}$$

können wir aus der Löslichkeitserhöhung¹ bestimmen, die Silbernitrit in Nitritlösungen gegenüber reinem Wasser erfährt.

In jeder mit Silbernitrit gesättigten Lösung ist die aktive Masse des undissoziierten Silbernitrits, $[\text{AgNO}_2]$, konstant (= b). Demnach ist in silbernitritgesättigten Nitritlösungen auch konstant

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']} = k_2 b = k_2'.$$

Bestimmt man den Silbergehalt B solcher Lösungen, so muß man ihn stets um b verkleinern, um die Menge σ des als Komplex vorhandenen Silbers zu finden, wobei man die Annahme macht, daß keine diesem Betrage gegenüber wesentlichen Mengen freier Silberionen vorhanden sind.

Es ist also

$$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] = B - b.$$

Die Gesamtnitritkonzentration A im Löslichkeitsgleichgewicht wurde durch Titration gefunden; sie setzt sich zusammen aus

$$[\text{AgNO}_2] + 2[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2'] + [\text{NO}_2'],$$

wenn man von der unvollständigen Ionisation der Salze absieht, oder

$$A = b + 2(B - b) + [\text{NO}_2'],$$

woraus folgt:

$$[\text{NO}_2'] = A - 2B + b.$$

Somit wird

$$k_2' = \frac{B - b}{A - 2B + b}.$$

¹ Vergl. SHERRILL, *Zeitschr. physik. Chem.* 43 (1908). 705.

Wir setzen das Komplexsalz und KNO_3 als binäre Elektrolyte hinsichtlich ihrer Ionisation als gleich und erhalten damit die Konstante k_2' in folgender Tabelle:

Tabelle 7.

Nr.	Titrationsbestimmungen		$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] =$	$[\text{NO}_2'] =$	$k_2' =$
	Nitrit A	Silber B	$B - b$	$A - 2B + b$	$\frac{B - b}{A - 2B + b}$
1	0.9921	0.0625	0.0506	0.8790	0.058
2	0.8609	0.0554	0.0435	0.7620	0.057
3	0.6810	0.0495	0.0376	0.7139	0.053
4	0.5822	0.0879	0.0260	0.5183	0.050
5	0.4876	0.0827	0.0208	0.4841	0.048
6	0.3089	0.0239	0.0120	0.2780	0.044
7	0.2020	0.0202	0.0083	0.1735	0.048
8	0.1184	0.0173	0.0054	0.0907	0.060
9	0 ¹	0.0260	—		Mittel: 0.052

Für b wurde der oben gefundene Wert 0.0119 benutzt. Die Konstanz von k_2' ist ziemlich befriedigend, jedenfalls besser als bei Annahme irgend einer anderen Komplexformel. Die immerhin nicht unerheblichen Schwankungen sind leicht verständlich: Unser Ausdruck für k_2' gilt um so exakter, je stabiler der Komplex ist; der vorliegende besitzt jedoch keine allzu große Stabilität. Das Ansteigen der Konstanten bei den kleinsten Nitritkonzentrationen ist sicher dadurch bedingt, daß hier die Menge der freien Silberionen der Komplexkonzentration gegenüber merklich ins Gewicht fällt.

Die Löslichkeiten von AgNO_3 in KNO_3 führen also zu der gleichen Komplexformel, wie die EMK-Messungen.

Es war

$$k_1 = \frac{[\text{Ag}'][\text{NO}_2']^2}{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2']}{[\text{NO}_2']}$$

Durch Multiplikation der beiden Gleichungen folgt für gesättigte Silbernitritlösungen:

$$k_1 \cdot k_2' = [\text{Ag}'][\text{NO}_2']$$

Das ist aber nichts anderes als das Löslichkeitsprodukt L des

¹ Es existiert also hier aus gleichen Gründen wie bei $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [s. ARAGO und SPENCER, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 406] ein Maximum der Löslichkeitserniedrigung. LEY und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1906), 1264, wählten so verdünnte Nitritzusätze, daß sie nur Löslichkeitsdepression fanden, und konnten daher keine Komplexbildung konstatieren.

Silbernitrits, und wir finden auf diesem Wege unter Benutzung der Mittelwerte der für die Konstanten k_1 und k_2' bestimmten Größen:

$$L = k_1 \cdot k_2' = 0.8 \cdot 10^{-4},$$

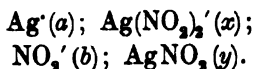
während die direkte Untersuchung

$$L = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

ergab. Die Übereinstimmung ist nicht sonderlich, doch in Hinblick auf die komplizierte Ableitung des zweiten Wertes erträglich. Dazu kommt noch, daß für k_1 nur ein Mindestwert (s. S. 17) benutzt wurde, und daß $L = 2.0 \cdot 10^{-4}$ in der Tat ein etwas zu hoher Wert für das Löslichkeitsprodukt ist, wie wir jetzt zeigen wollen.

Wie wir sahen, befinden sich nämlich in jeder Lösung, die Ag^- - und NO_2^- -Ion enthält, auch komplexe Ionen vom Typus $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$, und zwar in einer Menge, wie sie der Konstanten k_1 entspricht. Als wir aber das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits direkt durch Potentialmessung und Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten, legten wir die Annahme zugrunde, daß der gesamte Silbergehalt, der nicht als Ag^- -Ion vorhanden war, als undissoziiertes AgNO_2 in Rechnung zu bringen sei. Das Vorhandensein von Komplexionen, also eine Selbstkomplexbildung des Silbernitrits, wurde nicht in Betracht gezogen. Wie wir jetzt wissen, kann dieses Verfahren nicht exakt sein, und seine Berechtigung wird sich nur dadurch erweisen lassen, daß die Selbstkomplexbildung in einer gesättigten Silbernitritlösung sehr klein ist.

In einer gesättigten AgNO_2 -Lösung befinden sich also nach unserer jetzigen Auffassung folgende Ionen- und Molekelarten, deren Konzentrationsbezeichnungen wir in Klammern beifügen:



Der gesamte Silbertiter sei zu c gefunden. Dann sind diese Konzentrationen, wie man leicht sieht, durch folgende Gleichungen verbunden:

$$\begin{aligned} a + y + x &= c \\ b + y + 2x &= c, \end{aligned}$$

woraus

$$b = a - x$$

folgt. Schließlich erfordert das Komplexgleichgewicht

$$\frac{a(a-x)^2}{x} = k_1.$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich die Menge der Komplexe in der gesättigten Silbernitritlösung, wenn in ihr α die durch Potentialmessung bekannte Ag^+ -Ionenmenge ist.

Unter Benutzung der früher gegebenen Zahlenwerte von α und k_1 findet man

$$x = 0.0017 \text{ Mol/l.}$$

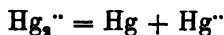
Danach bleibt die Konzentration der komplexen Ionen zwar dem absoluten Betrage nach recht klein und es ist erklärlich, daß unsere Vereinfachungsannahmen zu einem befriedigenden Resultate führten. Immerhin wird der Wert von L , wenn man in dieser Weise rechnet, etwas beeinflusst und ergibt sich nur zu

$$L = 1.6 \cdot 10^{-4}.$$

Diese Korrektur wurde jedoch oben nicht berücksichtigt.

IV. Der Quecksilbernitrit-Komplex.

Setzt man zu einer Merkuronitratlösung Nitrition hinzu, so fällt sofort Quecksilber aus, und in der Lösung ist nur noch Merkuriquecksilber analytisch nachzuweisen.¹ Dieser Vorgang der Selbstoxydationreduktion, für den in neuerer Zeit zahlreiche Analoga gefunden worden sind, verläuft nach der Gleichung:



und macht bei einem Gleichgewichtszustande Halt, wo neben dem metallischen Quecksilber das Konzentrationsverhältnis Merkuro:Mer-
kuri, wie von ABEL² festgestellt,

$$[\text{Hg}_2^{++}] = 120 [\text{Hg}^{++}]$$

beträgt.

Nun zeigt die gewichtsanalytische Untersuchung, daß der obige Vorgang unter dem Einflusse des Nitritions (im Überschuß) praktisch quantitativ verläuft, indem aus einer Merkuronitratlösung durch Nitritzusatz genau die Hälfte des gelösten Quecksilbers abgeschieden wird. Dies wurde folgendermaßen nachgewiesen:

Gleiche Volumina, je 20 ccm, einer Merkuronitratlösung wurden auf 100 ccm aufgefüllt, einmal nur unter Wasserzusatz, das andere

¹ Vergl. auch RAY, *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 365.

² *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 377.

Mal unter Beifügung von Kaliumnitrit. Nachdem sich der Quecksilberniederschlag der zweiten Lösung abgesetzt hatte, wurde in gleichen Teilen beider Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Die Fällung des Quecksilbers in Nitritlösungen machte anfangs Schwierigkeiten, da sich stets große Schwefelmengen abschieden. Um dem zu begegnen, wurde das Nitrit vor der Analyse durch Permanganat zu Nitrat oxydiert. Es wurden gefunden in

reine Lösung: $0.0340 = 2 \cdot 0.0170 \text{ g}$

Nitrit-Lösung: 0.0173 g .

Dieser praktisch vollständige Verlauf der Reaktion



die sich übrigens ohne jede oxydierende oder reduzierende Teilnahme des Nitrits abspielt — der Nitritgehalt blieb unbeeinflusst —, legte die Ansicht nahe, daß das entstandene Merkuriquecksilber nicht als Hg'' -Ion, sondern als undissoziiertes Quecksilbernitrit oder als Bestandteil eines recht stabilen Komplexes vorliege. Der ersteren Annahme standen die Leitfähigkeitsmessungen am Quecksilbernitrit von LEY und KISSEL¹ entgegen, nach denen dieses Salz zwar wenig, aber doch merklich dissoziiert ist. Um den Nachweis eines komplexen Quecksilber-Nitritions in Lösung zu führen, wurde wiederum die BODLÄNDERsche Methode angewendet. Es konnten nur Lösungen mit recht geringem Quecksilbergehalt untersucht werden, da sich konzentriertere Lösungen nach kurzer Zeit unter Trübung zersetzen. Der Quecksilbergehalt der Lösungen war dadurch bekannt, daß sie aus konzentrierteren, gewichtsanalytisch untersuchten, durch Verdünnung hergestellt wurden. Die folgenden beiden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, welche zur Bestimmung von m und n führten.

Die Messungen boten einige Schwierigkeit, da die Potentiale sich oft im Laufe einiger Tage um 1—3 Millivolt änderten. Trotzdem muß das Resultat als eindeutig bezeichnet werden, indem die Mehrzahl der Messungen für einen Komplex vom Typus $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''$ spricht. Damit im Einklang steht, daß ein festes Doppelsalz $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_4$ bekannt ist. Die Tabellen 8 u. 9 enthalten nicht die direkt bestimmten Potentialwerte, sondern sind aus Messungen gegen die $1/10$ n.-Kalomel-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 1363.

Tabelle 8.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		$\frac{n}{m}$ (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.1097	0.0580	0.0110	0.230	4.4
2	0.0110	0.1097	0.0444	0.0110	0.252	4.2
3	0.0110	0.1097	0.0841	0.0110	0.212	4.0
4	0.0110	0.1097	0.0204	0.0110	0.166	3.9
5	0.00137	0.140	0.0823	0.00137	0.324	4.1
6	0.000549	0.160	0.0212	0.000549	0.240	4.1
7	0.000549	0.160	0.0108	0.000549	0.195	4.1
8	0.000275	0.156	0.0225	0.000275	0.240	4.1
9	0.000270	0.156	0.0145	0.000275	0.206	4.1

Tabelle 9.

Nr.	Lösung 1		Potential 1 : 2	Lösung 2		m (be- rechnet)
	Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion		Komplex- konz.	Konz. NO ₂ '-Ion	
1	0.0110	0.229	0.0337	0.00137	0.229	0.8
2	0.0110	0.183	0.0335	0.00137	0.183	0.8
3	0.0110	0.1381	0.0360	0.00137	0.1381	0.8
4	0.000548	0.233	0.0145	0.000275	0.233	0.6
5	0.000548	0.1325	0.0090	0.000275	0.1325	1.0

Elektrode berechnet, und die so erhaltenen Werte sind in die Tabelle 10 aufgenommen. Da die Mercuri-Ionenkonzentration der Kalomelektrode bekannt ist, so läßt sich die Mercuri-Ionenkonzentration der Komplexlösungen gemäß der NERNSTschen Formel direkt ermitteln. In allen Fällen war die Normalelektrode negativ, also Lösungselektrode. Für die Konzentration der Mercuriionen in der Normalelektrode wurde auf Grund der Messungen von LEY und und HELMBUCHER¹ der Wert $1.7 \cdot 10^{-18}$ angenommen. Die damit ermittelten Zahlenwerte für die Konstante k , die Beständigkeitskonstante des komplexen Anions, sind relativ gut konstant in Anbetracht dessen, daß ein kleiner Fehler der Nitritkonzentration, wie ihn die ungenügende Kenntnis des Dissoziationsgrades leicht mit sich bringt, für die Konstante in der vierten Potenz wirksam wird.

Dieser Quecksilbernitralkomplex fügt sich mit seiner Beständigkeitskonstante einer Reihe von Merkurikomplexen des gleichen Typus an, die SHERRILL¹ untersucht hat. Die von SHERRILL angegebenen

¹ Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904), 301.

Tabelle 10.

Nr.	Lösung		Konz. NO ₂ '-Ion	Potential gegen 0.1 N.-E.	$k = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}'] \cdot [\text{NO}_2']^4}$
	Komplex- konz.	KNO ₃ - Konz.			
1	0.0110	0.4142	0.280	0.1819	3.6 · 10 ¹³
2	0.0110	0.3439	0.252	0.1405	2.8 · 10 ¹³
3	0.0110	0.2752	0.212	0.1508	2.5 · 10 ¹³
4	0.0110	0.2080	0.166	0.1645	2.8 · 10 ¹³
5	0.0110	0.1821	0.1097	0.1849	2.4 · 10 ¹³
6	0.00137	0.477	0.324	0.0947	4.5 · 10 ¹³
7	0.00137	0.166	0.140	0.1370	4.8 · 10 ¹³
8	0.000549	0.317	0.240	0.1008	3.7 · 10 ¹³
9	0.000549	0.244	0.195	0.1112	3.8 · 10 ¹³
10	0.000275	0.311	0.240	0.0890	4.7 · 10 ¹³
11	0.000275	0.251	0.208	0.0970	4.6 · 10 ¹³
12	0.000275	0.190	0.156	0.1115	4.5 · 10 ¹³
13	0.000549	0.195	0.160	0.1220	3.6 · 10 ¹³
14	0.0110	0.2995	0.229	0.1475	2.4 · 10 ¹³
15	0.00137	0.2995	0.229	0.1138	4.1 · 10 ¹³
16	0.0110	0.2269	0.183	0.1590	2.4 · 10 ¹³
17	0.00137	0.2269	0.183	0.1255	4.0 · 10 ¹³
18	0.0110	0.1557	0.1331	0.1755	2.8 · 10 ¹³
19	0.00137	0.1557	0.1331	0.1405	4.4 · 10 ¹³
20	0.000548	0.304	0.233	0.1056	2.9 · 10 ¹³
21	0.000275	0.304	0.233	0.0911	4.5 · 10 ¹³
22	0.000548	0.155	0.1325	0.1270	2.8 · 10 ¹³
23	0.000275	0.155	0.1325	0.1180	2.8 · 10 ¹³

Mittel: 3.5 · 10¹³

Werte für die Konstanten bedürfen jedoch einer Korrektur, die wir in der folgenden Tabelle 11 angebracht haben, da seinen Werten eine andere Merkuri-Ionenkonzentration der Kalomelektrode zugrunde liegt, als die neuerdings von LEY und HEIMBUCHER bestimmte.

Tabelle 11.

Hg(CN) ₄ ''	4.5 · 10 ⁴¹
HgJ ₄ ''	3.4 · 10 ³⁰
HgBr ₄ ''	7.7 · 10 ³¹
HgCl ₄ ''	1.6 · 10 ¹⁶
Hg(NO ₂) ₄ ''	3.5 · 10 ¹³

Die Stabilität der Komplexe sinkt vom Cyan über Jod und Brom zum Chlor, dem seinerseits wieder der Nitritkomplex an Beständigkeit unterlegen ist. Letzterer ist etwa 500 mal so wenig stabil als der Chloridkomplex.

¹ RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 24 (1897), 39. — SHERRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 705. — WEYL, Breslauer Arbeit, Diss. Karlsruhe 1905.

Diese Stellung des Nitritkomplexes zum Chloridkomplex gestattete eine weitere, unabhängige Bestimmung der Konstante k des ersteren. Bekanntlich ist Quecksilberchlorür in Chloridlösung löslicher als in Wasser, da unter Abscheidung von metallischem Quecksilber Merkuriion in Lösung geht, um den von SHERRILL bestimmten Chloridkomplex zu bilden. Setzt man daher Kalomel zu einer Kaliumchloridlösung, so schwärzt sich der Bodenkörper etwas, und in der Lösung läßt sich eine kleine, aber gewichtsanalytisch feststellbare Menge von Quecksilber nachweisen. Bringt man nun Kalomel in eine Nitritlösung, so werden in ähnlicher Weise die wenigen, durch die minimale Wasserlöslichkeit des Quecksilberchlorürs erzeugten Merkuroionen z. T. unter Quecksilberabscheidung Merkuriion bilden und diese wieder durch das Nitrit in den recht stabilen Komplex hineingezogen werden; infolgedessen wird sich mehr Hg_2Cl_2 lösen usf., bis das Komplexgleichgewicht, das Mercuri-Merkurogleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt des Kalomels gleichzeitig erreicht sind. Der Vorgang ist ganz ähnlich der Kalomellösung im Kaliumchlorid, nur ist der Nitritkomplex wesentlich unbeständiger, also wird auch der lösende Einfluß des Nitrits ein geringerer sein. In der Tat muß man, wie der Versuch zeigte, recht starke Nitritlösungen und wenig Kalomel anwenden, um die Schwärzung des Bodenkörpers deutlich zu erkennen, die bei Chloridlösung auch in größerer Verdünnung stets gut wahrnehmbar ist. Gleichzeitig läßt sich in der Nitrit-Lösung eine kleine Menge von Chlorion nachweisen.

Dafs der Chloridkomplex in diesem Falle, trotz seiner größeren Stabilität, dem Nitritkomplex gegenüber völlig zu vernachlässigen ist, rührt daher, dafs Nitrition gegenüber Chlorion an Konzentration so weit überlegen ist. Die Stabilitätskonstanten seien k_{Cl} und k_{NO_2} . Dann ist, wie wir schon gesehen hatten, ungefähr

$$\frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500.$$

Nun dürfte in allen diesen Lösungen die Konzentration der Cl^- -Ionen kaum den Wert 0.001 Mol/l übersteigen, wie schon die schwache Chlorionreaktion, aber noch exakter die unten folgenden Messungen zeigen. Wenden wir eine 0.1 n. NO_2^- -Ionenlösung an, so ist also

$$k_{\text{Cl}} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}](0.001)^4} \text{ und } k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}](0.1)^4}$$

somit

$$\frac{[\text{HgCl}_4''] \cdot 10^{-4}}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''] \cdot 10^{-12}} = \frac{k_{\text{Cl}}}{k_{\text{NO}_2}} = 500$$

und

$$\frac{[\text{HgCl}_4'']}{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']} = 5 \cdot 10^{-6},$$

d. h., wenn der Nitritkomplex die Konzentration 1 hätte, so würde der des Chlorids nur $5 \cdot 10^{-6}$ n. in der Lösung auftreten. Somit ist diese Komplexbildung zu vernachlässigen.

In einer an Kalomel gesättigten Nitritlösung liegen also im wesentlichen folgende Gleichgewichte vor:

$$\frac{[\text{Hg}''']}{[\text{Hg}_2'']} = 120 \quad (\text{a})$$

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4'']}{[\text{Hg}'''] [\text{NO}_2']^4} \quad (\text{b})$$

$$[\text{Hg}_2''] [\text{Cl}']^2 = L, \quad (\text{c})$$

wo L das Löslichkeitsprodukt des Kalomels bedeutet. Wir ersetzen in (b) nach (a) die Konzentration der Merkurionen:

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''] \cdot 120}{[\text{Hg}_2''] [\text{NO}_2']^4}.$$

Die Lösung war anfangs völlig von Chlorid frei. Mit jedem Hg_2'' -Ion, das in Lösung ging, traten zwei Chlorionen gleichzeitig ein. Die Hg_2'' -Ionen blieben z. T. Hg_2'' -Ionen, teils setzten sie sich in Hg und Hg'' um, teils bildeten sie Komplex. Es ist also

$$\frac{1}{2} [\text{Cl}'] = [\text{Hg}_2''] + [\text{Hg}'''] + [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''].$$

Die beiden ersten Glieder der rechts stehenden Summe sind gegenüber dem dritten sehr klein, da das Löslichkeitsprodukt des Kalomels ($1.73 \cdot 10^{-18}$) eingehalten werden muß. Es ist also mit großer Annäherung:

$$\frac{1}{2} [\text{Cl}'] = [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4''],$$

wenigstens solange Cl' in analytisch nachweisbarer Menge in die Lösung geht.

Setzen wir dies in unsere Gleichung für k_{NO_2} ein, so folgt

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{Cl}'] \cdot 120}{2 [\text{Hg}_2''] [\text{NO}_2']^4}.$$

Schließlich ist nach (c)

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Hg}_2^{2+}]}}$$

Somit ist

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{120 \cdot L^{1/2}}{2[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}[\text{NO}_2^-]^4} = \frac{7.9 \cdot 10^{-8}}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}[\text{NO}_2^-]^4}$$

Die Konzentration der Merkurionen lässt sich durch Messung gegen die N. E. ermitteln, und da man von bekannten Nitritlösungen ausgeht, sind alle Größen der rechten Seite bestimmt. Die Messungen wurden sämtlich doppelt angesetzt. Auch hier waren die Potentiale meist um 1—3 Millivolt inkonstant. Die aufgeführten Werte sind die Mittel aus mehreren Messungen.

Wie Tab. 12 zeigt, ist die Konstanz von k für höhere Nitritkonzentrationen eine recht gute. Dagegen tritt bei kleineren Konzentrationen (0.1 n.) ein starker Anstieg der Konstanten ein. Möglicherweise ist daran eine geringe Chloridverunreinigung des benutzten Wassers schuld.

Tabelle 12.
Kaliumnitritlösungen mit Kalomel gesättigt (25°).

Nr.	I Konz. KNO_3	II NO_2^- - Ion	III Pot. gegen 0.1 N.-E.	IV Konz. Hg_2^{2+} = 120 Hg^{2+} (aus dem Potential)	V $k_{\text{NO}_2} =$ $\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]''}{[\text{Hg}^{2+}][\text{NO}_2^-]^4}$	VI Konz. Cl^- ber. aus IV und LHg_2Cl_2	VII Konz. $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4$ '' ber. a. II, IV u. $k_{\text{NO}_2} = 3.5 \cdot 10^{13}$
1	0.2497	0.199	0.1114	$1.20 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
2	0.2425	0.194	0.1143	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{12}$	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
3	0.1778	0.148	0.1215	$2.63 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{12}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
4	0.1520	0.181	0.1267	$3.95 \cdot 10^{-12}$	$3.4 \cdot 10^{12}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
5	0.1096	0.0985	0.1329	$6.40 \cdot 10^{-12}$	$5.2 \cdot 10^{12}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
6	0.0907	0.0835	0.1372	$8.95 \cdot 10^{-12}$	$6.1 \cdot 10^{12}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
7	0.0656	0.0630	0.1448	$1.62 \cdot 10^{-11}$	$7.7 \cdot 10^{12}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$0.74 \cdot 10^{-4}$
8	0.0581	0.0563	0.1473	$1.97 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{12}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$

Jedenfalls aber sind die Messungen 1—4 für die Richtigkeit unserer Überlegung ein deutlicher Beweis. Der Mittelwert der Konstanten ist für diese Versuche $3.5 \cdot 10^{13}$, stimmt also mit dem auf S. 23 gefundenen genau überein.

Nimmt man die Konstante k als bekannt an, so hat man in der Potentialmessung solcher Lösungen offenbar ein Mittel zur Bestimmung von $[\text{NO}_2^-]$. Eine solche Elektrode wäre also, ähnlich

wie die sog. Elektrode zweiter Art (NERNST), eine für ein Anion umkehrbare Elektrode. Mit den LUTHERSchen Elektroden dritter Art¹ hat die unserige gemeinsam, daß auch hier zwei gekoppelte Gleichgewichte die potentialbestimmende Konzentration der Elektrodenmetallkationen regeln. Während dies aber bei LUTHER zwei Löslichkeitsgleichgewichte sind, handelt es sich hier um ein Löslichkeits- und ein Komplexgleichgewicht. Solche Elektroden dürften u. a. zum Nachweis von Komplexen sehr geringer Beständigkeit allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sein.

Eine Cl'-Konzentration der Größenordnung 10^{-4} n. könnte den Gang der Konstanten bereits erklären. Auch wäre es denkbar, daß die Potentiale nicht reine Quecksilberion-Potentiale sind, sondern die Elektrode zugleich durch die Reduktionstendenz des Nitrits beeinflusst wird, ein Einfluß, der um so größer geschätzt werden muß, je geringer die Konzentration des Quecksilberion liefernden Komplexes ist. Auch die Richtung eines solchen Einflusses stimmt mit unseren Abweichungen überein.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Überblicken wir die wichtigsten quantitativen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit, so können wir einige Schlüsse bezüglich der Elektroaffinität des Nitritions ziehen. Es wurde gezeigt, daß nicht nur Nitritkomplexe in festem, sondern auch in gelöstem Zustande existieren, und zwar wurde dies nachgewiesen für die komplexen Ionen $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ und $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-}$. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe sind:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]^2} = 0.68 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{NO}_2^-]^4} = 3.5 \cdot 10^{13}.$$

Vergleichen wir die Stabilität des Nitritkomplexes des Quecksilbers mit den Halogenkomplexen vom gleichen Typus, so erweist sich die Komplexbildungstendenz der Halogene als größer, und zwar wächst sie bei ihnen mit abnehmender Elektroaffinität von J zu Br und Cl. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit müßte das Nitrition stärker als Cl' sein.

¹ *Zeitschr. physik. Chem.* 27 (1898), 364.

Auch das Studium der schwer löslichen Salze führt zu diesem Resultat. Die Silberverbindungen der Halogene verlieren mit fallender Elektroaffinität des Anions an Löslichkeit, Silbernitrit ist aber noch weit löslicher als das löslichste der Silberhaloide, als das Chlorid.

Nach all diesem ist NO_2' ein mittelstarkes Ion, dessen ziemlich häufige Komplexbildung, soweit untersucht, nur zu mäßig beständigen Komplexionen führt, und dessen Salze meist leicht löslich sind.

Die Stärke der Säure HNO_2 ¹, die scheinbar die Reihenfolge $\text{NO}_2' > \text{Cl}'$ usw. nicht bestätigt, kann aus bekannten Gründen² nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Es wurde das Gleichgewicht der Oxydationsreaktion



untersucht. Die Reaktion verläuft bei 55° mit einer Intensität von $e_h = -0.43$ Volt bei Einheit der Konzentrationen, resp. des Partialdruckes.

Die mit dieser Reaktion notwendig verbundene Reduktionswirkung ist ein für die merkwürdigen Zersetzlichkeitsverhältnisse der Nitrite wesentliches Moment. Ein anderes ist die Komplexbildungstendenz, die jenem zersetzenden Einfluß stabilitätsfördernd entgegenwirkt.

¹ Siehe S. 14.

² ABEGE und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20 (1890), 467 ff.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1906.

Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate.

Von

J. OLIE jr.

Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel.

Einleitung.

Eine lange Reihe von Chemikern hat sich seit vielen Jahren bemüht, die sehr eigentümlichen Verhältnisse, welche bei den Salzen des dreiwertigen Chrms auftreten und durch die Farbenunterschiede so sehr ins Auge fallen, aufzuklären. In neuerer Zeit sind speziell durch die Untersuchungen von RECOURA und von A. WERNER die wesentlichsten Punkte klargelegt. Diese Autoren haben nämlich gezeigt, daß die Farbenänderung der Lösungen einer Umwandlung zwischen isomeren Salzen zugeschrieben werden muß, welche unter bestimmten Umständen auch im festen Zustande isoliert werden konnten.

WERNER versuchte außerdem im Rahmen seiner Theorie über die Koordinationszahl von den vorliegenden Isomerieerscheinungen eine plausible Erklärung zu geben.

Die genannten Untersuchungen geben jedoch nur ein allgemeines Bild der Sachlage und es war zur richtigen Deutung der Verhältnisse erwünscht, eine genauere, quantitative Einsicht zu erwerben über die Gleichgewichte in den Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, sowie über die Gleichgewichtsbedingungen der festen isomeren Salze mit ihren Lösungen.

Dadurch könnten auch die Grenzen der Stabilität und die bequemsten Bereitungsmethoden dieser festen Salze aufgedeckt werden.

Als geeignetestes Beispiel für eine derartige Untersuchung wählte ich auf Veranlassung von Professor BAKHUIS ROOZEBOOM die Chromchloridhydrate.

§ I. Bereitung, Eigenschaften und Analyse des grünen und des violetten Chromchloridhydrats.

1. Bereitung.

Zur Darstellung des grünen Chlorids in größeren Quantitäten benutzte ich nach WERNER und GUBSER¹ die Bereitung aus Chromsäure und Salzsäure. Das violette Chlorid bereitete ich nach der vorzüglichen Methode von WERNER und HIGHLEY.²

2. Kristallform.

Herr Privatdozent Dr. F. M. JAEGER unternahm bereitwilligst die kristallographische Untersuchung beider Salze, worüber er mir freundlichst gestattete, folgendes mitzuteilen:

„Das violette Salz ist monoklin³; die sechsseitigen Säulchen sind bläuviolett und zeigen an ihren Oberflächen eine grüne Reflexion.“

„Das grüne Salz ist rhombisch und bildet pseudohexagonale Täfelchen (Ecken ca. 57 und 62 °/°), welche stark doppelbrechend sind. Die kleinste Elastizitätsachse fällt meistens zusammen mit der Richtung der größten Längenabmessung.“

„Es konnte übrigens der Unvollkommenheit, Kleinheit und Hygroskopizität der Kristalle wegen nicht viel damit angefangen werden. Ohne Zweifel sind aber die Kristallformen beider Körper sehr verschieden.“

Eine Bildung von Mischkristallen ist also keineswegs zu erwarten.

3. Analyse.

Zur Analyse der festen Salze und zur Bestimmung des Gesamtgehaltes⁴ beider Chloride in Lösung habe ich die von WERNER und GUBSER (l. c.) gefundene Tatsache benutzt, daß in der Siedehitze aus beiden durch mit HNO₃ angesäuertes AgNO₃ alles Chlor gefällt

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1594.

² Journ. Am. Chem. Soc. 26, 614.

³ Die auf Grund der Konstitution dieses Körpers erwartete Symmetrie besteht also nicht.

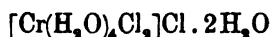
⁴ Ich versuchte noch eine Cr-Bestimmung nach Oxydation mit H₂O₂ in alkoholischer Lösung, und Titrierung mit KJ und Thiosulfat nach Ansäuern, aber bekam merkwürdigerweise 0.3 % Cr zu wenig, es sei denn, daß die oxydierte Lösung 24 Stunden stehen blieb.

wird. Ich fand auf diese Weise im grünen Hydrat im Mittel 39.54 % Cl, im violetten 39.55 % (Theorie: 39.94).

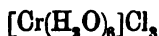
Zur Bestimmung der Umwandlung, welche die Chloride in Lösung untergehen und auch zur Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit der beiden Chloridhydrate von der inneren Zusammensetzung der Lösung, war es überdies nötig, einen Gehalt an grünem und an violettem Chlorid nebeneinander in einer Lösung bestimmen zu können.

Ich habe einige Versuche gemacht zur Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens von gemischten Lösungen, doch diese Methode nicht weiter benutzt, weil sie zu umständlich war. Nur hat sie mir Gelegenheit geboten zu beobachten, daß die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten gesättigten Lösung des violetten Hydrats schnell zurückgeht, was durch eine teilweise Umwandlung des violetten Hydrats in grünes in der Lösung zu erklären ist, die durch meine Versuche näher studiert wurde.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden Chloride habe ich schliesslich auch die Chlorpräzipitation benutzt. Bekanntlich hat WERNER gefunden, daß aus einer frisch bereiteten Lösung des grünen Chlorids sofort und in der Kälte nur ein Drittel des Chlors fällbar ist und darauf seine Annahme gestützt, daß die Konstitution des grünen Chlorids durch



diejenige des violetten dagegen durch



auszudrücken sei.

Beim Anfang meiner Untersuchung erschien aber die Abhandlung von WEINLAND und KOCH¹, nach welcher die präzipitierbare Menge des Chlors von der Natur des zugesetzten Silbersalzes und von den Quantitäten desselben und der zugesetzten Säure abhängt. Glücklicherweise gibt es aber ein Gebiet, wo die gefällte Menge Chlor minimal² ist und hier ist eben diese Menge äusserst wenig abhängig

¹ Z. anorg. Chem. 39 (1904), 298.

² Zufälligerweise hat WERNER seine Bestimmungen unter Umständen gemacht, die nicht stark von den für das Minimum geltenden abweichen und fand so 15.32 % präzipitierbares Chlor.

An anderer Stelle werde ich neue Bestimmungen über die Änderung dieser Menge mit Änderung der Verhältnisse mitteilen, und dabei die Frage diskutieren, inwieweit der Schluss WERNERS auf die Konstitution des grünen Chlorids hinfällig wird.

von kleinen Änderungen in der zugesetzten Menge der Reagentien und von der Verdünnung. Als geeignetestes Verhältnis wählte ich auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 Mol. AgNO_3 und 20 Mol. HNO_3 . Bei etwa diesem Verhältnis finden WEINLAND und KOCH im reinen grünen Chlorid mit geringen Schwankungen 14 % Cl während 1 At. Cl mit 13.30 % Cl übereinstimmen würde.

Obwohl also etwas mehr als $\frac{1}{3}$ des im Chromchloridhydratmolekül befindlichen Chlors gefunden wird, erwies sich diese Präzipitationsmethode als hinreichend genau zur Bestimmung des Gehaltes von Lösungen, welche nur das grüne Salz enthalten.

Es erschien aber erwünscht, noch speziell zu untersuchen, ob unter diesen Bedingungen auch das Mischungsverhältnis beider Salze in der Lösung mit derselben Genauigkeit bestimmbar war.

Dazu stellte ich mir Mischungen her aus den beiden festen Salzen, welche resp. 20, 40, 60 und 80 % des grünen Salzes enthielten. Eine genau abgewogene Menge des Gemisches löste ich möglichst schnell in Eiswasser und spülte diese Lösung mit destilliertem Wasser quantitativ in die zuvor abgemessene und auf 0° abgekühlte Silbernitratlösung, wovon 1 ccm 1 Millimol. AgNO_3 und 5 Millimol. HNO_3 entsprach. Für jedes Millimol. des Chromchloridhydrats brauchte ich also 4 ccm dieser Lösung.

Das gebildete Chlorsilber wurde durch schnelles Absaugen in Goochtiiegeln mit Asbest bestimmt. Auf diese Weise fand ich ebenso wie WEINLAND und KOCH im grünen Chlorid 14.03 % Cl. Die abgewogene Gesamtmenge des Chromsalzes betrug immer ca. 200 mg, die abgemessene Silbernitratlösung 3 ccm, sodaß auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etwas mehr als 3 Mol. AgNO_3 kamen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgende Tabelle vereinigt.

(S. Tabelle 1, S. 33.)

Betrachten wir die erhaltenen Resultate etwas näher, so finden wir für das reine grüne Salz die größte Abweichung, nämlich 5.8 mg AgCl mehr als $\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors entspricht, eine Abweichung von derselben Ordnung als WEINLAND und KOCH fanden, nämlich $\pm 5\%$.

In den Mischungen mit dem violetten Salz zeigt sich eine deutliche jedoch unregelmäßige Abnahme dieser Abweichung, nachdem der Gehalt an violettem Salz steigt. Hieraus geht einerseits hervor, daß diese Methode gestattet, die Zusammensetzung einer Mischung der beiden Salze mit einer Genauigkeit zu ermitteln, welche derjenigen der Bestimmung des reinen grünen Salzes gleich

Tabelle 1.

d. violette Salze	Abgewogene Menge des grünen Salzes	Zusammensetzung des Gemisches in Prozenten	Berechnete Chlorsilbermenge welche		Gefundene Chlorsilber- mengen	Differenz Gefunden – Berechnet	AgCl im Mittel zuviel gefunden
			das violette Salz liefert	das grüne Salz liefert			
	200 mg 200.6	100 % grünes Salz		107.8 mg 108.1	112.2 mg 115.4	4.4 mg 7.3	5.8 mg
40.6 mg	160.0	± 20 % violette ± 80 % grünes	65.8 mg	86.1	151.7	6.3	6.1
40.0	156.8	± 20 % violette ± 80 % grünes	64.6	86.1	150.8	6.0	
80.6	119.6	± 40 % violette ± 60 % grünes	130.2	64.4	194.6	2.4	
80.0	120.8	± 40 % violette ± 60 % grünes	129.2	65.0	194.2	2.0	2.2
121.6	79.2	± 60 % violette ± 40 % grünes	196.4	42.6	239.0	2.2	
120.4	80.8	± 60 % violette ± 40 % grünes	194.4	43.1	237.5	3.3	2.7
160.0	40.8	± 80 % violette ± 20 % grünes	258.4	21.9	280.4	0.4	
160.8	39.4	± 80 % violette ± 20 % grünes	259.7	21.2	280.9	2.5	1.5

ist; andererseits, daß die beobachteten Unregelmäßigkeiten unvermeidliche Bestimmungsfehler sind, welche durch die Unmöglichkeit, zwei Bestimmungen mit gleicher Geschwindigkeit zu machen und den Umstand, daß der minimale Chlorgehalt nur bei möglichst raschem Arbeiten gefunden wird, verursacht sind.

Dieser Unsicherheit wegen habe ich gemeint, bei den Bestimmungen beider Salze in der Lösung, zur Vereinfachung der Berechnung annehmen zu dürfen, daß aus dem grünen Chlorid genau $\frac{1}{3}$ des Chlors gefällt wird. Auch bei diesen Versuchen wird sich zeigen, daß die Unsicherheit der verschiedenen Bestimmungen groß genug ist, um diese Vernachlässigung zu rechtfertigen.

Eine einfache Berechnung liefert uns dann die Zusammensetzung einer Lösung. Sei:

q die Menge Chlorsilber, welche gefunden wird, wenn alles in Lösung sich befindende Salz violett gewesen wäre, p wenn alles grün gewesen wäre, also $p = \frac{1}{3} q$ und p' die wirklich gefundene Chlorsilbermenge.

Bei vollständiger Transformation der grünen Lösung würde man $q - p = \frac{2}{3} p$ Chlorsilber mehr gefunden haben, man finde nun $p' - p$ mehr, dann haben sich $\frac{p' - p}{q - p}$ des grünen Salzes in violett Salz transformiert.

q berechnet man aus der Konzentration der Lösung, oder man kann diesen Wert auch experimentell bestimmen, wie ich später immer getan habe. Dazu verdünnte ich die abgewogene Flüssigkeitsmenge mit Eiswasser auf 100 ccm und pipetiert für jede Bestimmung 25 ccm ab. Die eine Bestimmung (sofort fällbaren Chlors) wurde in der Kälte, die andere (total Chlor) in der Siedehitze vorgenommen.

§ II. Umwandlung und Gleichgewicht in wässerigen Lösungen.

Obwohl schon lange bekannt ist, daß die beiden isomeren Chromchloridhydrate unter gewissen Umständen in wässriger Lösung sich ineinander umwandeln, hat man nie versucht zu bestimmen, ob man es hier bei allen Konzentrationen mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun hat und in welchem Maße die Transformation von der Konzentration abhängig ist.

Nur ist bekannt, daß das feste violette Salz ziemlich instabil ist, und weiter hat RECOURA durch thermische und WERNER durch

Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt, daß in ganz verdünnten Lösungen¹ umgekehrt die Transformation des grünen Salzes in violettes Salz fast vollständig ist.

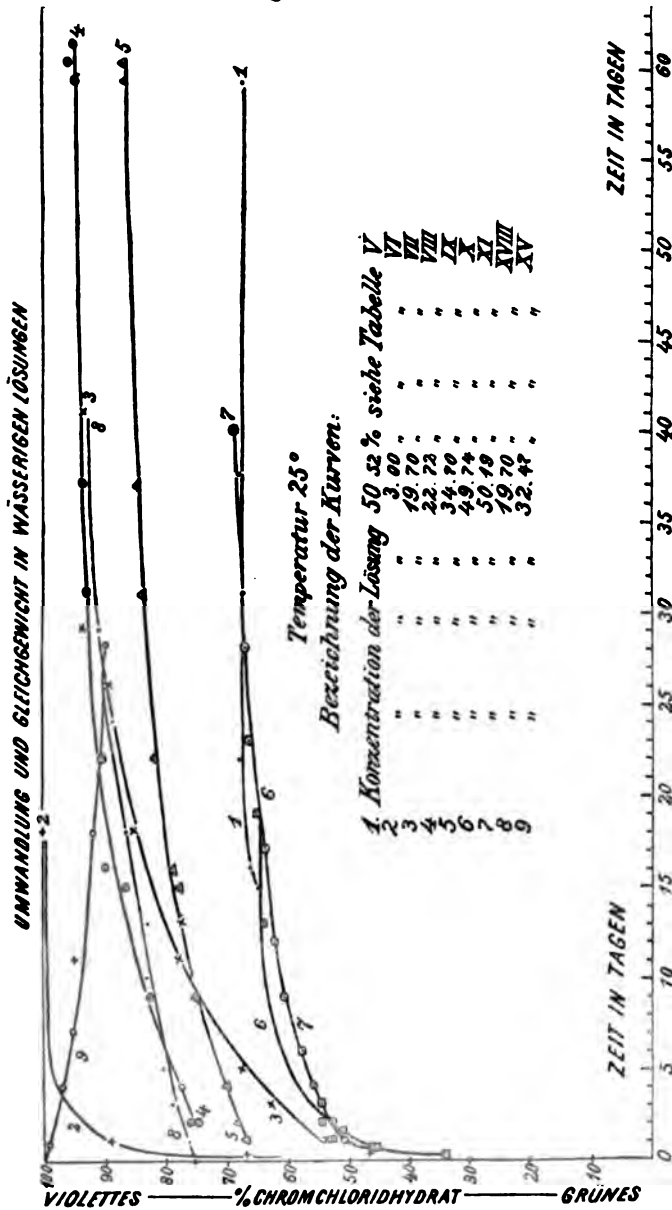


Fig. 1.

¹ RECOURA 1 Mol. in 300 Mol Wasser; WERNER 1 Mol. in 125 L; *Compt. rend.* 102, 515. 548; *Berichte* 34 II, 1579.

Bei 0° erreicht μ_{125} für das grüne Salz nach 88 Stunden den Wert 164.2, während die Lösung des violetten Salzes bei gleicher Verdünnung und Temperatur den konstanten Wert 174.7 gab.

Bei 25° erreicht die Lösung des grünen Salzes nach 48 Stunden den Wert $\mu_{125} = 320.2$, die Lösung des violetten Salzes gab den konstanten Wert 324.2.

Weil bei 25° die Transformation mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft und diese Temperatur viel bequemer zum Arbeiten ist als 0°, wählte ich diese Temperatur für meine Gleichgewichtsbestimmungen.

Durch Abwägen stellte ich mir Flüssigkeiten von genau bekannten Konzentrationen her, die in mit Kautschukstopfen verschlossenen Flaschen in einem Thermostaten, welcher auf 25° C. reguliert war, gehalten wurden.

Von Zeit zu Zeit nahm ich mittelst einer kleiner Pipette Proben der Flüssigkeit, die ich in ein Wägegläschen ausfießen ließ und wog.

Im Wägegläschen wurde die Flüssigkeit abgekühlt und dann mit Eiswasser in eine ebenfalls auf 0° gehaltene salpetersäurehaltige Silbernitratlösung gespült und alles gut umgeschüttelt. Der Niederschlag wurde in oben beschriebener Weise möglichst schnell im Goochtiigel abgesogen, gewaschen, getrocknet und gewogen.

1. Umwandlung des grünen Chlorids.

Der erste Versuch wurde gemacht mit einer $\pm 50\%$ Lösung des grünen Chloridhydrats. Zur Orientierung über die Zeit, innerhalb welcher das endgültige Gleichgewicht erreicht wird, fing ich die Bestimmung erst nach 14 Tagen an.

Tabelle 5¹ (Fig. 1, Kurve 1).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration der Lösung 50.52 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
15	1.0710g	0.6748 g	64.7	35.3
16	1.0876	0.6883	66.8	33.7
22	1.0642	0.6809	67.7	32.3
31	1.1094	0.7066	67.2	32.8
37	1.1324	0.7270	68.05	31.95
59	1.1154	0.7150	67.04	32.60

¹ Diese Tabelle ist eigentlich Tabelle 2, ein Teil dieser Abhandlung wurde jedoch zurück genommen für eine andere Publikation, wodurch mehrere Tabellen ausfielen. Um die bereits fertige Figur beibehalten zu können, habe ich die alte Bezeichnung der Tabellen stehen lassen.

Erst nach 3—4 Wochen wird eine konstante Zusammenstellung erreicht, welche für diese ca. 50 %ige Lösung bei einer Temperatur von 25° C in der Nähe von $\frac{2}{3}$ violetterm und $\frac{1}{3}$ grünem Salz liegt.

Für verschiedene Konzentrationen habe ich weiter die Lage des Gleichgewichtes bei 25° bestimmt und besonders für die konzentrierteren Lösungen die Umlagerung von Anfang an verfolgt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt und in Fig. 1 sämtlich graphisch dargestellt.

Tabelle 6 (Fig. 1, Kurve 2).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 3 %. Temp. 25° C.

Zeit Tage	Stde.	Abgemessene Flüssigkeits- menge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
				violettes Salz	grünes Salz
	1	10 cc	0.2406 g	24.5	75.5
	2	10	0.3100	46.6	53.4
	5	10	0.3744	66.6	33.4
1		10	0.4440	88.55	11.45
11		10	0.4646	94.6	5.4
18		10	0.4824	100.1	0.0

In verdünnter Lösung ist die Umlagerungsgeschwindigkeit also viel größer als in konzentrierter, auch scheint die Umwandlung fast vollständig zu sein, wie bei WERNERS Versuchen mit Lösungen, deren Verdünnung 125 betrug, d. h. 1 Grammol. in 125 L (oder 0.21 %). Die Gleichgewichtsgrenze liegt praktisch beim reinen violetten Salz.

Tabelle 7 (Fig. 1, Kurve 3).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 19.70 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
1	1.7400 g	0.3823 g	53.6	46.4
3	1.7900	0.4286	62.85	37.15
5	1.6782	0.4182	67.50	32.50
10	1.5996	0.4338	77.85	22.15
13	1.5838	0.4380	77.4	22.60
18	1.5466	0.4432	85.1	14.9
24	1.5334	0.4678	89.35	10.65
29	1.8606	0.5664	93.50	6.5
41	1.7318	0.5560	93.1	6.9

Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist hier viel kleiner als bei der 3%igen Lösung. Die Transformation ist nicht mehr vollständig, doch ist die Lage des Gleichgewichtes noch in der Nähe des violetten Salzes (93%).

Tabelle 8 (Fig. 1, Kurve 4).
Versuch mit den grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 22.72 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
2	1.4028 g	0.4326 g	75.63	24.37
	1.6802	0.5160	75.18	24.82
4	1.5727	0.4906	77.4	22.6
9	1.7886	0.5640	82.5	17.5
15	1.5992	0.5368	86.75	13.25
16	1.6541	0.5662	89.8	10.2
22	1.6124	0.5543	90.4	9.6
31	1.7322	0.6056	92.7	7.3
37	1.7800	0.6249	93.25	6.65
59	1.7566	0.6224	94.8	5.2
60	1.4790	0.5287	96	4
61	1.6728	0.5944	95.1	4.9

Das Gleichgewicht wird hier, wie bei der Konzentration 19.70 %, nur allmählich erreicht. Merkwürdigerweise scheint die Umlagerung im Anfang schneller zu verlaufen und noch etwas vollständiger zu sein, als bei der vorigen etwas niedrigeren Konzentration.

Tabelle 9 (Fig. 1, Kurve 5).
Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 34.70 %. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
1	0.9468 g	0.5204 g	66.7	33.3
2	0.9844	0.4366	68.25	31.75
4	1.1238	0.5036	69.95	30.05
9	1.0766	0.5040	75.2	24.08
15	1.1078	0.5290	77.85	22.15
16	1.0377	0.4990	78.70	21.30
	1.0170	0.4895	78.85	21.15
22	1.0864	0.5350	81.85	18.15
31	0.9949	0.4977	83.90	16.10
37	1.0034	0.5046	84.65	15.35
59	1.0258	0.5248	86.95	13.05
60	1.0439	0.5348	87.10	12.9

Anfangs geht die Transformation ziemlich schnell. Nach einem Tage erreicht sie schon $\frac{2}{3}$, während bei der Konzentration 19.70 % dieser Wert erst nach 5 Tagen erreicht wird.

Tabelle 10 (Fig. 1, Kurve 6).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 49.74 %. Temp. 25° C.

Zeit in		Abgewogene Flüssigkeits- mengen	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
Tagen	Stunden			violettes Salz	grünes Salz
	0 ^h 5'	1.1188 g	0.8604 g	10.3	89.7
	0 ^h 30'	1.1118	0.8808	14.1	85.9
	0 ^h 58'	1.1250	0.4086	18	82
	1 ^h 50'	1.0848	0.4162	21.8	78.2
	3 ^h 1'	0.1888	0.4792	28.85	71.15
	4 ^h	1.1174	0.5008	34	66
	4 ^h 55'	1.0028	0.4558	35.1	64.9
	8 ^h	1.1062	0.5247	38.8	61.2
	12 ^h 25'	1.1013	0.5664	46.3	53.7
	12 ^h 57'	1.1242	0.5734	45.55?	54.45?
1		1.0921	0.5938	52.7?	47.3?
1 $\frac{1}{2}$		1.1116	0.6013	51.05	48.95
2		0.9800	0.5198	54.65	45.35
3		1.0100	0.5658	54.85	45.15
6		0.8796	0.5052	57.55	42.45
13		0.8106	0.4936	64	36
19		0.3942	0.2426	65.2	34.8

Infolge Mangels an Flüssigkeit konnte ich diese Reihe nicht weiter verfolgen.

Die erhaltenen Werte sind hier und da etwas schwankend, was wohl Bestimmungsfehlern zuzuschreiben ist. Ich habe deshalb den Versuch noch einmal wiederholt mit nahezu derselben Konzentration. (Tabelle 11, S. 40.)

Die Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch ist sehr gut. Die Gleichgewichtsgrenze war beim vorigen Versuch noch nicht ganz erreicht. Die jetzt gefundene stimmt auch sehr gut mit derjenigen aus Tabelle 5 für 50.52 % überein, wo 67.4 % violettes Salz gefunden wurde.

Weiter wurde noch ein Versuch gemacht mit einer Lösung von 57.57 %. Nach 19 Tagen war die Zusammensetzung der Lösung

Tabelle 11 (Fig. 1, Kurve 7).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.
Konzentration 50.19 %. Temp. 25° C.

Zeit in		Abgewogene Flüssigkeits- mengen	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
Tagen	Stunden			violettes Salz	grünes Salz
	0 ^h 3'	1.1274 g	0.3680 g	10.45	89.65
	2 ^h 30'	1.1180	0.4702	28.2	71.80
	12 ^h 51'	1.0960	0.5712	46.55	53.55
1		1.1132	0.6066	50.9	49.1
2		1.1180	0.6178	52.75	47.25
4		1.1042	0.6322	56.0	44.0
9		1.0938	0.6534	60.55	39.45
12		1.0990	0.6662	62.2	37.8
17		1.1856	0.7299	63.85	36.15
23		1.1214	0.7052	66.45	33.55
28		1.1060	0.7006	67.25	32.75
40		1.1326	0.7266	68.70	31.30

57.5 % violettes Chlorid geworden. Der Versuch wurde dann durch einen Fehler des Regulators unterbrochen. Nach den Tabellen 10 und 11 wird jedoch in 19 Tagen das Gleichgewicht bis auf etwa 3 % erreicht gewesen sein und ist dasselbe deshalb endgültig auf ± 60 % violettes Chlorid angenommen.

In § IV wird sich noch zeigen, daß die endgültige Zusammensetzung einer bei 25° gesättigten Lösung des grünen Chlorids, deren Gesamtkonzentration 68.5 % beträgt, bei 42.5 % violettem und 57.5 % grünem Salz liegt.

Fassen wir die Resultate, welche bei den Bestimmungen der Umlagerungsgeschwindigkeiten von Lösungen des grünen Salzes erhalten sind, zusammen, so zeigt sich, daß:

1. Abgesehen von einer gewissen Unsicherheit, welche aus Analysefehlern hervorgeht, der Verlauf der Umlagerung grün \rightarrow violett in der Lösung für jeden Versuch sehr regelmäÙig ist und die Anfangsgeschwindigkeiten sehr groß sind.

2. Bei den Versuchen mit 22.7 und 34.7 %igen Lösungen die Anfangsgeschwindigkeiten der Umlagerung viel größer sind als bei den 3, 19 und 50.19 %igen Lösungen.

Die Ursache dieser Erscheinung kann nicht gelegen sein in einer Verunreinigung des grünen Salzes, denn alle Versuche wurden

vorgenommen mit Substanz, welche von derselben Bereitung stammte. Für die ersten Versuche wurde jedoch destilliertes Wasser, für die späteren Leitfähigkeitswasser genommen.

Vermutlich haben wir also mit einer katalytischen Beeinflussung der Umlagerungsgeschwindigkeit zu tun.

Dafs eventuelle Salzsäurespuren als Katalysator nicht in Betracht kommen, geht hervor aus einem gleich zu erwähnenden Versuch. Vielleicht hat die Löslichkeit des Glases der Flaschen, worin die Flüssigkeiten sich befanden, eine Rolle gespielt.

Teilweise würden die gefundenen Unterschiede auch dem Umstande, dafs bei all diesen Bestimmungen noch nicht das günstigste Verhältnis zwischen Substanz, Silbernitrat und Salpetersäure berücksichtigt war — weil sie vor dem Erscheinen von WEINLAND und KOCHS Untersuchungen gemacht wurden — zugeschrieben werden können.

Nach deren Publikation zeigte es sich jedoch, dafs bei meiner Fällungsmethode doch im allgemeinen wohl nahezu das günstigste Verhältnis zugetroffen hat.

Hinsichtlich der Endgleichgewichte der Lösungen des grünen Salzes, welche sicher von störenden Erscheinungen am wenigsten beeinflusst sind, läfst sich folgende Übersicht zusammenstellen.

Tabelle 12 (siehe Tafel, Kurve *RKH*).

Endgültige Gleichgewichte in Lösungen des grünen Salzes bei 25° C.

Gesamtkonzentration der Lösung in %	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
	violettes Salz	grünes Salz
3	100	0
19.70	93.1	6.9
22.72	95.1	4.9
34.70	87.1	12.9
50.19	68.7	31.3
50.52	67.4	32.6
57.57	± 60	± 40
88.50	42.5	57.5

2. Umwandlung des violetten Chlorids.

In zweiter Linie bestimmte ich die Umwandlungsgeschwindigkeit und das endgültige Gleichgewicht einiger Lösungen des violetten Salzes.

Tabelle 13.
Versuch mit dem violetten Chromchloridhydrat.
Konzentration 9.22 ‰. Temp. 25°.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in ‰	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. der Lsg.	4.2270 g	0.6826 g	99.20	0.80
4	2.2996	0.3418	99.70	0.30
7	2.1166	0.3142	99.50	0.50
18	2.0222	0.3028	100.6	—

Obwohl die Werte etwas schwankend sind, sieht man doch leicht, daß die Lage des Gleichgewichtes dem reinen violetten Salz ganz nahe liegt.

Tabelle 14 (Fig. 1, Kurve 9).
Versuch mit dem violetten Chromchloridhydrat.
Konzentration 32.47 ‰. Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeitsmenge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in ‰	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. der Lsg.	0.8504 g	0.4368 g	97.05	2.95
1	0.6556	0.3414	99.00	1.00
4	0.8398	0.4322	97.27	2.73
7	0.7304	0.3703	95.10	4.90
18	0.5964	0.2963	92.17	7.83
27	0.5329	0.2606	89.91	10.09

Außerdem wurden noch die Gleichgewichte in zwei konzentrierteren Lösungen bestimmt, welche mit den obigen in folgender Tabelle vereinigt sind.

Tabelle 15 (siehe Tafel, Kurve R K H).
Endgültige Gleichgewichte in Lösungen des violetten Salzes bei 25° C.

Gesamtkonzentration der Lösung in ‰	Zusammensetzung der gelösten Substanz in ‰	
	violettes Salz	grünes Salz
9.22	100	0.00
32.47	89.91	10.09
49.69	74.23	25.77
60.05	58.57	41.43

Vergleicht man die Gleichgewichte, wozu Lösungen entweder mit dem grünen oder dem violetten Chlorid bereitet, nach genügender Zeitdauer bei 25° gekommen sind, so läßt sich aus den Tabellen 12 und 15 ersehen, daß innerhalb der Genauigkeit, welche die Präzipitationsmethode zuläßt, der endgültige Gehalt der Lösungen an grünem und violettem Salz bei gleicher Totalkonzentration übereinstimmt.

Besser geht es noch aus einer graphischen Darstellung hervor, welche behufs der Anwendung bei der Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse der festen Salze in Fig. 4 und in der Tafel im Dreieck *PQR* gegeben ist, dessen Eckpunkte resp. grünes Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, violettes Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Wasser darstellen. Die Zusammensetzung der Lösung in diesen drei Bestandteilen ist dabei in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Alle Lösungen, die nur grünes Chlorid enthalten, werden demnach durch Punkte von *RP*, diejenigen, welche nur violettes Salz enthalten, durch Punkte von *RQ* dargestellt werden. Weiter werden alle Lösungen gleicher Totalkonzentration durch Gerade parallel der Seite *PQ* dargestellt, und alle Lösungen, die dasselbe Verhältnis zwischen grünen und violetten Chloriden (unabhängig von dem Totalgehalt) aufweisen, durch Gerade, welche von *R* aus gezogen werden und *PQ* in einem diesem Verhältnis entsprechenden Punkt schneiden, wiedergegeben.

Stellt man auf diese Weise die Gleichgewichtslösungen, welche in Tabelle 12 und 15 zusammengestellt wurden, dar, so bekommt man die Kurve *RK*.

Aus der Lage der Kurve geht sehr deutlich hervor, wie bei größerer Verdünnung das Gleichgewicht in der Lösung stark nach der Seite des violetten Chlorids fortschreitet, so daß unterhalb 10 % Gesamtgehalt die Lösung fast ausschließlich violettes Chlorid enthält.¹

Die stärkste Konzentration, welche erreichbar ist, ist diejenige des Punktes *K*, wobei die Gleichgewichtslösung zu gleicher Zeit an grünem Chlorid gesättigt ist (§ IV). Weitere Fortsetzung der Kurve würde demnach nur für übersättigte Lösungen möglich sein. Aus Gründen, die sofort zur Besprechung kommen, ist die Extrapolation bis zu *H* so ausgeführt, daß dieser Punkt bei $\pm 30\%$ violettes Salz angenommen ist.

Derselbe würde daher die Zusammensetzung einer Lösung dar-

¹ RECOURA, *Compt. rend.* 102, 549 hatte dies bereits aus seinen thermischen Versuchen geschlossen, ohne jedoch quantitative Belege zu geben.

stellen, welche kein überschüssiges Wasser enthielt und demnach durch Schmelzen des grünen oder des violetten Hydrats darzustellen wäre. Das Gleichgewicht, wozu man dann bei Abkühlung bis zu 25° kommen würde, ist jedoch nicht zu bestimmen, denn bei dieser Konzentration stellen sich die Gleichgewichte erst nach Ablauf einiger Wochen ein, und es ist mir nicht gelungen, die sehr visköse Masse, welche man beim Abkühlen der Schmelze erhält, bei 25° aufzubewahren, ohne daß nach etwa einem Tage eine allmähliche Auskristallisation anfang.

3. Gleichgewicht bei anderen Temperaturen.

Zuerst führe ich einen Versuch an über die Umwandlungsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur.

Tabelle 16 (Fig. 1, Kurve 8).

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.

Konzentration 19.70 %. Die Lösung eine halbe Stunde auf 100°C erhitzt und dann im Thermostaten auf 25°C gehalten.

Zeit in Tagen	Abgewogene Flüssigkeits- menge	AgCl gefunden	Zusammensetzung der gelösten Substanz in %	
			violettes Salz	grünes Salz
Sofort n. Abkühlg. auf 25°C	1.7768 g	0.4714 g	75.05	24.95
1	1.6752	0.4497	76.55	23.45
3	1.7366	0.4743	78.75	21.25
5	1.6365	0.4516	80.15	19.85
10	1.5533	0.4373	82.95	17.05
13	1.6030	0.4518	82.95	17.05
18	1.6478	0.4768	86.60	13.40
24	1.6962	0.4990	88.75	11.25
29	1.7793	0.5314	90.85	9.15
41	1.6436	0.4992	93.20	6.80

Es ergibt sich, daß nach halbstündigem Sieden die Umlagerung bis zu 75% fortgeschritten ist, während bei 25° nach einem Tag nur 53.6% erreicht war (Tabelle 7).

Aus dem Vergleiche des weiteren Verlaufes der Umwandlung auf Kurve 8 mit der Kurve 3 ersieht man, daß die Umwandlung nach derselben Zeit stets weiter fortgeschritten bleibt als in dem Versuch bei 25°C . Jedoch ist der bei 25° schließlich erreichte Endpunkt derselbe, woraus zu folgern ist, daß bei 100° keine etwaige andere Umsetzungen in der Lösung auftreten, welche bei 25° nicht rückgängig zu machen wären.

Um einen Einblick in die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zu erlangen, wurden einige Versuche bei 84° gemacht, welche Temperatur für die Schmelzerscheinungen, welche in § III zur Besprechung kommen, Bedeutung hat.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 17.

Ausgangsmaterial	Prozent- gehalt der Lösung	Temp. des des Thermo- staten	Dauer der Erhitzung	Gehalt an violetterm Chlorid
Grünes Chlorid	53.7 %	84° C	48 Std.	68.10 %
„ „	55.8	„	„ „	48.51
„ „	60.8	„	„ „	48.15
„ „	80.25	„	„ „	37.35
Violettes Chlorid	80.25	„	„ „	41.19
Grünes Chlorid	100	„	1 „	28.02
„ „	100	„	6 Tage	36.01
Violettes Chlorid	100	„	12 Std.	41.43
„ „	100	„	48 „	35.83
Grünes Chlorid	100	100° C	12 „	36.45
Violettes Chlorid	100	„	12 „	36.29

Die Versuche wurden, damit Wasserverlust nicht stattfände, in zusammengeschmolzenen Röhrchen, welche mit genau abgewogenen Salz- und Wassermengen beschickt waren, vorgenommen. Die Röhrchen wurden im Thermostaten untergetaucht, auf 84° oder 100° gehalten und nach bestimmter Zeit zerschlagen und der Inhalt in der üblichen Weise analysiert.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Gleichgewichte bei 84° in 48 Stunden erreicht waren und von beiden Seiten zu demselben Endpunkt führten.

Die Werte für 84° werden in der Fig. 4 *p* und in der Tafel durch die Kurve *RI* dargestellt.¹ Daraus geht ganz sicher hervor, daß von 0 bis 70 % Gehalt an hydratischem Chlorid das Lösungsgleichgewicht bei 25° mehr zur violetten Seite gelegen ist als bei 84°.

¹ Für 80 % ist dabei als Endwert 37.5 % violettes Chlorid angenommen, der etwas höhere Wert, welcher vom violetten Chlorid ausgehend gefunden wurde, würde weniger gut passen. Es ist wahrscheinlich, daß hier nach 48 Stunden das Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht war, weil der abzu-
legende Weg vom violetten Salz bis zum Gleichgewicht größer ist als wenn man vom grünen Salz ausgeht, während die Umwandlungsgeschwindigkeit des violetten Salzes kleiner ist als diejenige des grünen.

Es ist auf qualitative Weise etwas schwierig, sich hiervon zu überzeugen, weil man dazu Lösungen braucht, welche bei 25° ins Gleichgewicht gekommen sind. Hat man diese nach längerer Zeit bekommen, so läßt sich damit leicht zeigen, daß dieselben beim Erhitzen sich mehr grünlich färben.

In Übereinstimmung mit der Lage der Kurven *RKH* und *RI*, die ihre größte Abweichung zwischen 40 und 50% Gehalt zeigen, ist speziell bei diesen Lösungen der Kontrast sehr deutlich. Nimmt man dagegen frisch bereitete Lösungen des grünen Chlorids, welche daher nahezu rein grün sind, so tritt bei Erhitzung Violettfärbung ein, weil jetzt durch die höhere Temperatur rasch eine Umwandlung eintritt, welche zum Gleichgewicht bei dieser Temperatur führt.

Die schließlich erreichte Farbe muß jedoch dieselbe sein, als wenn man eine Lösung, die zuerst bei 25° ins Gleichgewicht gekommen war, erhitzte.

Für sehr verdünnte Lösungen ist die Verschiebung des Gleichgewichtes nach der grünen Seite bei Temperaturerhöhung in Übereinstimmung mit *RECOURAS* thermischen Messungen.

Derselbe¹ fand, daß bei 15° die Umwandlung von 1 Mol. grünem Chlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, frisch gelöst in 18 l H_2O (also in Gewicht eine etwa 1.5%ige Lösung) in eine vollkommen² violette Lösung 9.4 Cal entwickelt. Deshalb sollte der Gehalt an violetterm Salz bei Temperaturerniedrigung zunehmen und umgekehrt.

Bis zu einer Konzentration von etwa 70% bleibt die Sachlage dieselbe, sowohl nach den beiden Kurven, als nach dem Befund, daß eine bei 25° mit grünem Salz gesättigte Lösung, welche 69% enthält (wovon 0.43 violett und 0.57% grün, § IV) durch Erhitzen noch deutlich grüner wird.

Da die Kurve für 84° von 100%igen Lösungen ab bekannt ist, und der bekannte Teil der Kurve für 25° sehr stark gekrümmt ist,

¹ *Compt. rend.* 102, 519.

² *RECOURA* kam bekanntlich zu diesem Resultat, indem er die Lösung des grünen Chlorids durch 3 NaOH präzipitierte und nachher wieder durch 3 HCl löste. Daß die dabei erhaltene violette Lösung einen definitiven Zustand darstellte, hielt er dadurch für erwiesen, daß bei Wiederholung dieses Prozesses gerade die Wärmemenge entwickelt wurde, welche der Neutralisation von 3 (NaOH aq, HCl aq) entsprach. Jedoch folgt hieraus nicht, daß die violette Lösung völlig violett war und daß demnach die Wärmetönung vom 9.4 cal. sich auf die totale Umwandlung von 1 Mol des grünen Salzes bezieht. Erst jetzt, wo bewiesen ist, daß bei 25° in Lösungen unterhalb 10% Gehalt praktisch nur violettes Salz anwesend ist, haben wir hierüber Sicherheit.

läßt sich fast mit Sicherheit schließen, daß ein Schnittpunkt bei etwa 73% auftritt und bei noch größeren Konzentrationen das Gleichgewicht in der Lösung sich bei Temperaturerhöhung nach violett zu verschieben anfängt. Hierbei würde demnach eine Umkehrung im Zeichen der Umwandlungswärme stattfinden müssen.

Wäre es möglich gewesen, den Punkt *H* zu bestimmen (siehe oben S. 44), so hätte man größere Sicherheit bekommen.

Eine Andeutung jedoch für die Möglichkeit der Umkehrung findet sich beim geschmolzenen Hydrate. Aus der Tabelle 17 findet man für den Mittelwert an violetterm Chlorid bei 100° 36.37%, bei 84° 35.92%; hiernach zeigt im geschmolzenen Chlorid der Gleichgewichtszustand von 100° bei 84° die Andeutung einer Abnahme¹ an violetterm Chlorid. In Übereinstimmung hiermit ist für den Punkt *H* bei 25° ca. 30% violettes Salz angenommen. Ein noch niedriger Wert wäre mit der Gestalt des bekannten Teiles der Kurve *RKH* sogar noch besser verträglich.

4. Einfluß von Salzsäure auf die Umwandlung des grünen Chlorids.

Mit Rücksicht auf die theoretische Grundlage der RECOURASchen Methode zur Bereitung des violetten Chlorids habe ich schließlich noch einige Versuche über die Umwandlung des grünen Chlorids bei Anwesenheit von Salzsäure gemacht.

7.500 g des grünen Salzes löste ich unter Zusatz von 6 ccm einer ca. 25%igen Salzsäure in destilliertem Wasser und verdünnte bis 250 ccm.

Tabelle 18.

Versuch mit dem grünen Chromchloridhydrat.

Konzentration der Lösung

3% grünes Salz.

0.71% Salzsäure.

Temp. 25° C.

Zeit in Tagen	Std.	Abgewog. Flüssig- keits- menge	AgCl ge- funden <i>A</i>	AgCl, dem Chlorsalz entstammend <i>A</i> - 0.2823	Zusammensetzung des ge- lösten Chromsalzes in %	
					violettes	grünes
	1	10 ccm	0.5306 g	0.2483 g	28.6	71.4
	5	10	0.5976	0.3153	49.5	50.5
1		10	0.6334	0.3517	60.75	39.25
2		10	0.6456	0.3633	63.95	36.05
4		10	0.6464	0.3641	64.6	35.4

¹ In Übereinstimmung mit der von RECOURA bestimmten negativen Umwandlungssumme (- 2.66) grün → violett im festen Zustande.

10 ccm dieser Flüssigkeit pipettierte ich ab und präzipitierte mit AgNO_3 in der Siedehitze.

Von der erhaltenen Chlorsilbermenge zog ich die berechnete, dem Chromsalz entstammende Chlorsilbermenge ab, der übrige Teil rührte von der Salzsäure her und diente zur Berechnung der genauen Konzentration derselben.

Vergleicht man nun mit Tabelle 6, so sieht man, daß sowohl die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herabgedrückt, als die Lage des Gleichgewichtes stark zum grünen Chlorid verschoben ist.

Später bei der Besprechung der Methode RECOURAS zur Bereitung des violetten Salzes, komme ich auf diese Resultate zurück.

§ III. Schmelzerscheinungen und Beständigkeit der beiden isomeren Chromchloridhydrate.

1. Theoretische Gesichtspunkte.

Nach RECOURA ist das violette Salz im festen Zustande sehr unbeständig und lagert sich bei Zimmertemperatur allmählich in das grüne Salz um.

Seiner Meinung nach verhält es sich deshalb im festen Zustande gerade umgekehrt wie in Lösung, worin, wie er meinte, das grüne Salz unbeständig sei. Aus dem Vorhergehenden haben wir gesehen, daß diese Auffassung RECOURAS nicht ganz richtig ist. Vielmehr ist die Lage des Gleichgewichtes der Lösung in hohem Grade abhängig von Konzentration und Temperatur.

Auf welche Weise in dergleichen Fällen die Beständigkeit der festen Phasen mit den Gleichgewichten in der Schmelze oder in Lösungen zusammenhängt, ist bereits seit mehreren Jahren durch Betrachtungen vom Standpunkte der Phasenlehre klargelegt worden, war jedoch bei den Chromchloriden noch unausgearbeitet.

Wir betrachten zuerst das Verhalten der beiden Salze in bezug auf ihre Schmelzerscheinungen. Die hier geltenden allgemeinen Gesichtspunkte sind von BANCROFT¹ und BAKHUIS ROOZEBOOM² gegeben und sehr schöne Beispiele sind bei den Schmelzerscheinungen der stereoisomeren Oxime von BANCROFT und seinen Schülern ausgearbeitet. Die Fig. 2, welche für die Chromchloride entworfen ist, kann zu gleicher Zeit als schematische Figur gelten.

¹ *Journ. Phys. Chemistry* 2 (1898), 143.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 289 und gemeinschaftlich mit ATEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 449.

A sei der Schmelzpunkt des einen Isomeren (α), B des anderen (β). Geschieht die Umwandlung im geschmolzenen Zustande nicht zu rasch, so daß man das Verhalten aller Mischungsverhältnisse bei Abkühlung bestimmen kann, so bekommt man die Erstarrungskurve AD für das erste, BD für das zweite Isomere, welche Kurven sich im eutektischen Punkte D begegnen.

Stellt sich aber nach längerer oder kürzerer Zeit in der Schmelze ein Gleichgewicht ein, so kann dasselbe durch eine Kurve wie OI angegeben werden, welche in diesem Fall eine kleine Zunahme der Quantität des α -Isomeren bei Temperaturniedrigung aufweist.

Wenn nun diese Gleichgewichtskurve die Schmelzkurve AD trifft, so ergibt sich hieraus, daß, wenn die Abkühlung langsam genug stattfindet, nur das α -Isomere im festen Zustand auskristallisiert. Das α -Isomere ist dann sofort nach der völligen Erstarrung die einzige stabile Form.

Bei weiterer Temperaturniedrigung konnte die β -Form nur dann die beständigere werden, wenn es irgendwo eine Umwandlungstemperatur $\alpha - \beta$ gab.

Diesen Fall betrachten wir hier jedoch nicht weiter. Die α -Form würde bei raschem Erhitzen bei A schmelzen, bei langsamer Erhitzung jedoch bei I , dem „natürlichen Schmelzpunkte“. Die β -Form würde sich bei jeglicher Temperatur in α umwandeln und je nach der Geschwindigkeit der Erhitzung bei allen Temperaturen zwischen B und D schmelzen können. Wenn während des Schmelzens die stabile α -Form auskristallisiert, könnte überdies der Schmelzpunkt sich von D bis I erhöhen.

In welcher Weise diese Erscheinungen sich an einem bestimmten Isomerenpaar zeigen, hängt natürlich von den Geschwindigkeiten der Umwandlung in geschmolzenem und festem Zustande ab.

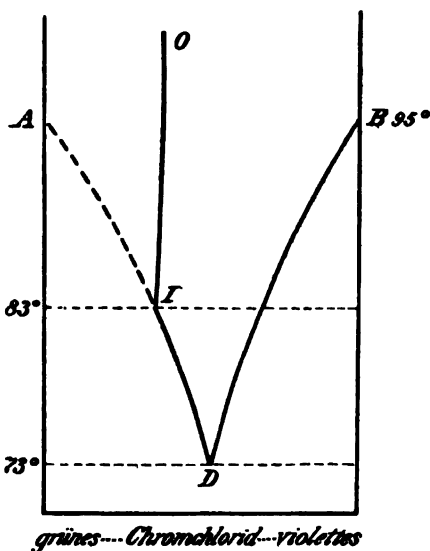


Fig. 2.

Tabelle 19.
Bestimmung des Schmelzpunktes des grünen Chromchloridhydrats.

Zeit in Min.	A		B	
	d. Bades	Temperatur der Substanz	d. Bades	Temperatur der Substanz
0	84° C	75.8° C	85° C	63.5° C
1/2		76.8		65.8
1	86	78	88°	70.0
1 1/2		78.8		73.0
2	88	79.6	91	75.6
2 1/2		80.2		78.0
3	93	81	94°	80.0
3 1/2		81.4		81.8
4	95	81.8	97	82.8 } Anfang des
4 1/2		82 Anf. d. Schmelzens		83.4 } Schmelzens
5	96	82.2	101	83.4
5 1/2		82.4		83.4
6	98	82.4	104	83.4
6 1/2		82.6		83.4
7	100	82.8	106°	83.4 } völlig ge-
7 1/2		82.8		83.4 } schmolzen
8	102	83.2 } völlig geschmolzen	109	83.4
8 1/2		83.4 }		83.6
9	103	83.8	112	84
9 1/2		84		84.2
10	105	84.2	115	84.2
10 1/2		84.6		84.4
11	107	85.4	117°	84.8
11 1/2		86.6		85.0
12	108	87.8	120	86.2
12 1/2				88.0
13			122	92.5

2. Bestimmungen der Schmelzpunkte.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß ein ziemlich konstanter Schmelzpunkt bei 83.5° gefunden ist. Bei längerer Erhitzung (einige Tage) auf 80° und 82° habe ich niemals Schmelzung des grünen Hydrats eintreten sehen. Man konnte nur noch daran zweifeln, ob die gefundene Schmelztemperatur dem reinen Schmelzpunkt A (Fig. 2) oder dem natürlichen Schmelzpunkt I zukäme. Aus dem Verhalten des violetten Chlorids beim Erhitzen werden wir letzterer Auffassung den Vorzug geben.

Eine Bestätigung dieser Auffassung wäre auch zu erhalten, indem man zuerst oberhalb 83.5° die Schmelze sich ins Gleich-

gewicht stellen liefs, was, wie wir S. 45 gesehen, nach 48 Stunden der Fall wäre und dann durch Einsäen des grünen Chlorids den Erstarrungspunkt desselben bestimmte. Diese Arbeitsweise führt jedoch nicht zum Ziel, denn ist das Salz einmal geschmolzen, so kann es stundenlang bis auf 0°C unterkühlen, ohne dafs es erstarrt.

Einsäen von Kriställchen hilft sogar nichts. Bei Zimmertemperatur ist die unterkühlte Schmelze eine zähe, schwarzgrüne Flüssigkeit, die erst nach mehreren Tagen wieder völlig erstarrt zu einem harten hellgrünen Kuchen.

Hält man die Schmelze auf eine Temperatur, welche nur wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt gelegen ist, so erfolgt die Kristallisation wohl schneller als bei Zimmertemperatur, jedoch immer noch sehr langsam und ohne dafs dabei die Temperatur konstant bleibt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des violetten Salzes liefs ich absichtlich die Temperatur des Bades ziemlich schnell steigen, um den störenden Einfluß einer eventuellen Umwandlung möglichst zu verringern.

Tabelle 20.
Bestimmung des Schmelzpunktes des violetten Chromchloridhydrats.

Zeit in Min.	Temperatur		Zeit in Min.	Temperatur	
	d. Bades	der Substanz		d. Bades	der Substanz
0	87°C	71.6°C	7	114°C	94.2°C
$1\frac{1}{2}$		74	$7\frac{1}{2}$		94.0
1	91	76.4	8	117°	93.4
$1\frac{1}{2}$		78.6	$8\frac{1}{2}$		92.8
2	95	81	9	121	91.0
$2\frac{1}{2}$		83.2	$9\frac{1}{2}$		90.2
3	99	85.8	10	124	90.0
$3\frac{1}{2}$		87.4	$10\frac{1}{2}$		90.6
4	103	90.2	11	127	91.6 { völlig ge-
$4\frac{1}{2}$		91.4 Anf. d. Schmelzens			schmolzen
5	107	93	$11\frac{1}{2}$		92.8
$5\frac{1}{2}$		93.8	12	130	94.4
6	110	94.2	$12\frac{1}{2}$		96.4
$6\frac{1}{2}$		94.4 halbfüssig	13	133	99.8
			$13\frac{1}{2}$		103.8

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs während des Schmelzens die Temperatur sich erniedrigt. Die Farbe der Schmelze ist tiefgrün, das geschmolzene Chlorid wandelt sich teilweise in grünes Salz um, wodurch ein Gemisch entsteht, worin das übrige violette

Salz bereits bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Der wahre Schmelzpunkt des violetten Salzes liegt demnach sicher nicht niedriger als 94.5° , ich habe ihn deshalb in Fig. 2 auf 95° angenommen.

Nach völliger Erstarrung des teilweise umgewandelten violetten Chlorids erhitzte ich die Masse aufs neue. Jetzt fand ich 76.8° für den Anfang der Verflüssigung und 87° für den Endpunkt. Beide Punkte waren demnach erniedrigt, die Umwandlung deshalb weiter fortgeschritten, jedoch noch etwas violettes Salz übrig, weil der Schmelzpunkt des grünen bereits bei 83° liegt. Aus der Fig. 2 ist nun ersichtlich, daß die tiefste Temperatur, wobei das violette Salz noch unter Verflüssigung sich umwandeln kann, die eutektische ist. Deshalb liegt dieselbe jedenfalls nicht höher als 76.8° . Durch besondere Versuche fand ich 73° als die niedrigste Temperatur, wobei noch teilweise Verflüssigung des violetten Chlorids nach längerer Zeit stattfand. Um Wasserverlust vorzubeugen, schloß ich hierbei das Hydrat in dünnwandige Glasröhrchen ein, die in einem Thermostat aufgehangen wurden. Die eutektische Temperatur der Gemische liegt demnach jedenfalls sehr nahe an 73° .¹ Bei 78° trat auf diese Weise in einer Stunde völlige Schmelzung ein, nach einem Tage war die Masse grolsenteils erstarrt zu grünem Salz.

Bei 80° war das violette Chlorid innerhalb einer Stunde völlig geschmolzen. Sofort nach dem Schmelzen wurde die Flüssigkeit analysiert, der Gehalt derselben an violettem Chlorid erwies sich nur noch zu 59.2% . Durch fortgesetzte Umwandlung in grünes Salz kristallisierte dieses allmählich aus und die Masse war nach einem Tage (bei 80°) fast völlig darin verwandelt.

3. Resultate.

Das Verhalten des violetten Chlorids stimmt demnach in allen Hinsichten mit demjenigen des weniger stabilen Körpers (β) in der schematischen Schmelzfigur 2 überein.

Es ist nun nicht schwierig, die Lage dieser Figur für den Fall der Chromchloridhydrate angenähert zu bestimmen.

Der Schmelzpunkt B des violetten Hydrats liegt jedenfalls nicht niedriger als 95° . Aus dem Versuche bei 80° kann weiter die

¹ Direkte Bestimmung derselben durch Abkühlung eines geschmolzenen Gemisches ist wegen der langsamen Kristallisation unmöglich. Bei einem Versuch zur Schmelzung eines Gemisches der beiden Hydrate von 50% von jedem, fand ich den Anfang der Verflüssigung erst bei 81° . Ein solches mechanisches Gemisch liefert aber leicht zu hohe Werte.

Schlussfolgerung gezogen werden, daß eine Schmelze, die 59° violettes Salz enthält, bei 80° eben oder bereits nicht mehr gesättigt ist an violettem Chlorid.

Legen wir nun in der Annahme, daß der gefundene Punkt nahezu einem Punkte der Schmelzkurve entspricht, eine Kurve durch diesen Punkt und den Schmelzpunkt, so bekommt man bei der eutektischen Temperatur (von 73°) einen Gehalt der Schmelze an violettem Chlorid von etwa 50% und ist dadurch die Kurve des violetten Chlorids festgelegt. Für das grüne Chlorid ist die Hauptfrage, ob 83° als reiner oder als natürlicher Schmelzpunkt betrachtet werden soll. Da sich bei 80° aus der Schmelze des violetten Chlorids nach längerem Stehen grünes Chlorid abscheidet, liegt der natürliche Schmelzpunkt *I* dieses Chlorids jedenfalls nicht niedriger als 80° .

Nehmen wir denselben gerade bei 80° , so gehört dazu (nach S. 46) ein Gehalt von annähernd 36% violettes Chlorid; der reine Schmelzpunkt *A* wäre dann 83° ; die Schmelzkurve *AI* durch beide Punkte gelegt, würde dann jedoch einen viel zu hoch gelegenen Schnittpunkt *D* mit der Kurve des violetten Chlorids geben. Viel einfacher wird dagegen die Sache, wenn wir 83° als natürlichen Schmelzpunkt *I* annehmen (36% violettes Chlorid). Legt man nun durch *D* und *I* die Kurve des grünen Chlorids, so bekommt man für den reinen Schmelzpunkt einen Punkt *A* oberhalb 90° .

Daß man beim grünen Chlorid ziemlich genau immer den natürlichen Schmelzpunkt findet, hat seine Ursache wohl darin, daß die Umwandlung in der Schmelze grün \rightarrow violett, viel rascher geht als umgekehrt, und das Gleichgewicht viel näher an der grünen als an der violetten Seite liegt.

In Übereinstimmung mit der Fig. 2 ist nun auch gefunden, daß das grüne Chlorid die beständige feste Phase ist, die sich aus der Schmelze ausscheidet. Wie es mit der Beständigkeit der festen Chloride steht, wenn dieselben sich bei niedriger Temperatur aus Lösungen abscheiden, werden wir in § IV darlegen.

§ IV. Die Löslichkeit der Chromchloridhydrate in Wasser bei 25° als Funktion der inneren Zusammensetzung der gesättigten Lösungen.

1. Methode.

Im vorigen haben wir einen Einblick bekommen in die Schmelzerscheinungen und die Gleichgewichte zwischen den beiden Salzen

in ungesättigter wässriger Lösung. Im folgenden wollen wir das Verhalten gesättigter Lösungen beider Salze untersuchen.

Wird die Sättigungsgrenze genügend schnell erreicht, so läßt sich für eine Flüssigkeit, welche mit der festen Substanz in Berührung ist, erwarten, daß diese Grenze mit der Änderung der inneren Zusammensetzung eine Verschiebung erleiden wird. Z. B. schütteln wir eine überschüssige Menge des grünen Chlorids mit wenig Wasser, so daß die Sättigungsgrenze schnell erreicht wird und lassen wir sie dann so lange stehen, bis ein gewisser Teil des grünen Chlorids in der gesättigten Lösung sich in das violette Salz umgewandelt hat, so ist diese Lösung dem grünen Chlorid gegenüber ungesättigt geworden, und wird wiederum eine gewisse Menge des grünen Salzes lösen können.

Ich verfuhr folgendermaßen:

Unter Eiskühlung rieb ich schnell das Chromchloridhydrat mit wenig, zuvor auf 0°C abgekühltem Wasser, zu einem dünnen Brei zusammen, damit die Temperatur durch die beträchtliche Lösungswärme nicht erhöht wurde.¹ Mit diesem Brei beschickte ich eine Flasche, welche gut verschlossen (mit Gummistopfen) im Thermostat



Inhalt bis zur Marke etwa 2 ccm

Fig. 3.

auf 25°C , mittelst eines Schüttelapparates fortwährend in Bewegung gehalten wurde.

Die erste Bestimmung machte ich etwa eine Viertelstunde nachdem die Flasche in den Thermostat gebracht war. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, daß die Flüssigkeit bei 25° etwa innerhalb zehn Minuten völlig gesättigt war.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Kristallen und der Flüssigkeit stellt sich also viel schneller ein, als die Umlagerung in

¹ Nach RECOURA ist die Lösungswärme in sehr viel Wasser beinahe Null, in wenig Wasser deutlich positiv, in der gesättigten Lösung muß dieselbe jedoch negativ sein, weil die Löslichkeit des Hydrats mit steigender Temperatur zunimmt.

der Lösung (§ II), sodafs zu jeder inneren Zusammensetzung der Flüssigkeit die zugehörige Löslichkeit gefunden werden kann.

Vor jeder Probenahme liefs ich den Brei eine Minute lang sich absetzen und sog mittelst einer kleinen gewogenen Pipette (siehe Fig. 3) etwas von der Flüssigkeit ab, welche durch einen Baumwollepfropfen (in *b*) filtriert wurde.

Der Inhalt der Pipette wurde dann mit Eiswasser in ein mit Eis gekühltes 100 ccm fassendes Mefskölbchen gespült und dieses mit Eiswasser bis zur Marke angefüllt. In 25 ccm wurde bei 0° rasch das sofort fällbare Chlor bestimmt und in anderen 25 ccm in der Siedehitze der Totalchlor.

2. Löslichkeit des grünen Chlorids.

Durch Vorversuche wurde der Umfang der Löslichkeitsänderung und daraus die geeigneten Mengen Salz und Wasser bestimmt, welche zusammenzubringen wären, damit leicht die nötigen Proben gesättigter Lösung herausgenommen werden konnten.

Tabelle 21 (siehe Tafel und Fig. 4).

Änderung der Löslichkeit des grünen Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösung bei 25° C.
25 g grünes Chromchloridhydrat. 10 g Wasser.

Zeit in Tagen	Stdn.	Abgewog. Flüssig- keits- menge	AgCl ge- funden (sofort fällbar)	AgCl ge- funden (Gesamt- menge)	Löslich- keit in %	Zusammenetzung. d. ge- sättigten Lösung in %	
						viol. Salz	grünes Salz
	1/4	1.4734 g	0.1410 g	0.3500 g	58.86	8.80	91.70
	1/2	1.6679	0.1678	0.4022	59.89	12.57	87.48
	4	1.1704	0.1492	0.2992	63.27	24.80	75.20
1		1.2652	0.2046	0.3502	68.50	37.64	62.36
2		1.3502	0.2262	0.3732	68.42	40.90	59.10
3		1.2942	0.2230	0.3605	68.95	42.78	57.22
11		1.4850	0.2562	0.4140	69.01	42.84	57.16
13		1.6214	0.2794	0.4536	69.24	42.39	57.61
19		1.3700	0.2344	0.3796	68.58	42.62	57.38

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tafel ¹ und in Fig. 4 dargestellt durch die Kurve *LK*. Die Löslichkeit des grünen Chlorids steigt bis etwa 68.5%, während die Transformation des grünen Salzes in

¹ Die Tafel dient zur genauen Angabe der Versuchsergebnisse.

violettes Chlorid in der Lösung bis zu einem Grenzgehalt von etwa 43 % violettes und 57 % grünes Salz fortschreitet. Wenn der Maximalgehalt der Lösung (68,5 %) erreicht ist, schwankt jedoch die innere Zusammensetzung der Lösung noch einige Zeit. Es scheint deshalb, als ob das definitive Gleichgewicht in der gesättigten Lösung nur schwierig erreicht wird. Der Endpunkt *K* der Kurve

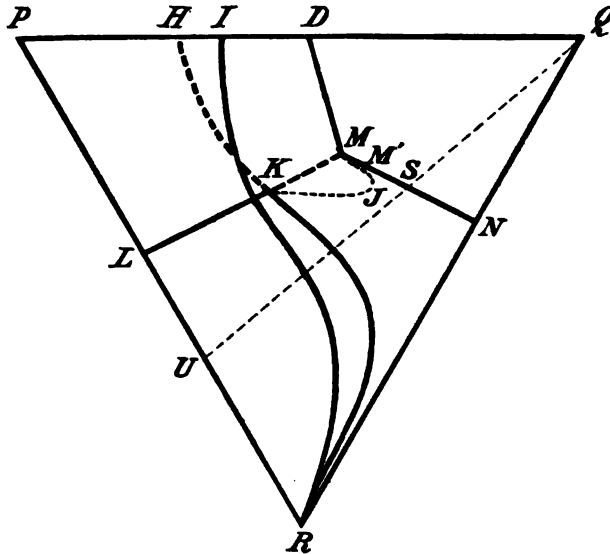


Fig. 4.

LK (Sättigungs- oder Löslichkeitsisotherme des grünen Chlorids für 25°) liegt zu gleicher Zeit auf der Gleichgewichtsisotherme *RK* für 25°.

Für den Anfangspunkt *L* der Löslichkeitsisotherme bekommt man durch Extrapolation den Wert 56 %. Diese Zahl würde demnach die Löslichkeit des grünen Chlorids darstellen, wenn es möglich wäre, dasselbe während der Auflösung vor einer teilweisen Umwandlung in violettes zu schützen. Der Punkt *L* ist daher nicht experimentell zu bestimmen.

3. Löslichkeit des violetten Chlorids.

Die ersten Daten (bis zum Maximum) werden dargestellt durch die fast gerade Linie *NM'* (Fig. 4).

Die anfängliche Löslichkeit des violetten Salzes ist etwa 62 %, also größer als die des grünen Salzes (56 %) und nimmt während

Tabelle 22 (siehe Tafel und Fig. 4).

Änderung der Löslichkeit des violetten Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösungen bei 25° C. 25 g Chromchloridhydrat. 10 g Wasser.

Zeit in Tagen	Stunden	Abgewogene Flüssigkeits- mengen	AgCl gefund. (sofort fällbar)	AgCl gefunden (Gesamtchlor)	Löslichkeit in Prozenten	Zusammensetzung der ge- sättigten Substanz in %		Bemerkungen
						violett. Salz	grünes Salz	
	$1\frac{1}{6}$ $4\frac{1}{2}$	1.3374 g 1.2332 1.5700 1.6850 1.7390 1.7354 1.2232 1.2744 1.2432 1.2770 1.4758	0.8314 g 0.3204 0.3824 0.4004 0.4068 0.3786 0.2673 0.2476 0.3258 0.2344 0.2766	0.3348 g 0.3276 0.4052 0.4504 0.5102 0.5062 0.3564 0.8550 0.3514 0.3600 0.4210	61.99 63.19 63.88 66.16 70.68 72.22 72.11 68.95 70.01 69.78 70.62	98.47 96.70 91.54 88.37 69.11 62.20 62.72 54.63 46.39 47.66 48.55	1.33 8.30 8.46 16.63 30.89 37.80 37.28 45.97 53.61 52.94 51.45	{ Anfang der Kristall- abscheidung }
1								
2								
4								
5								
7								
9								
12								
13								
26								

Tabelle 23 (siehe Tafel und Fig. 4).

Änderung der Löslichkeit des violetten Chromchloridhydrats als Funktion der inneren Zusammensetzung seiner gesättigten Lösungen bei 25° C. 25 g violettes Chromchloridhydrat + 10 cem einer 35 %igen Lösung des grünen Chromchloridhydrats.

Zeit in Tagen	Stunden	Abgewogene Flüssigkeits- menge	AgCl gefund. (sofort fällbar)	AgCl gefunden (Gesamtchlor)	Löslichkeit in Prozenten	Zusammensetzung der ge- sättigten Lösung in %		Bemerkungen
						violett. Salz	grünes Salz	
	$1\frac{1}{6}$ 5 29	1.2006 g 1.3746 1.2962 1.4866 1.5596 1.4160 1.0348 1.1622 1.1886 1.7044 1.0670	0.2838 g 0.3304 0.3064 0.3366 0.3612 0.3224 0.2450 0.2698 0.2716 0.3450 0.1868	0.8176 g 0.3686 0.3586 0.4098 0.4564 0.4370 0.3330 0.3498 0.3518 0.4788 0.3066	65.49 66.39 68.48 70.47 72.44 76.38 75.97 73.23 73.26 69.52 71.14	84.05 84.47 78.16 73.19 68.71 60.66 60.36 65.10 65.80 58.08 41.40	15.95 15.53 21.84 26.31 31.29 39.34 39.64 34.90 34.20 41.92 58.60	{ Anfang der Kristalli- sation d. grünen Salzes 10 Tropf. Wass. zugesetzt 8 Tropf. Wass. zugesetzt }
2								
4								
5								
6								
8								
10								
12								

der Umwandlung in der Lösung stetig zu. Die Zunahme ist jedoch ebenso wie beim grünen Salze geringer als der umgewandelte gelöste Teil.

Durch Vergleich mit der vorigen Tabelle sieht man, daß die Umwandlung des violetten Salzes in der Lösung viel langsamer geht als umgekehrt; daher war es auch möglich, die anfängliche Löslichkeit zu bestimmen, wobei fast kein grünes Salz gebildet war. Nach etwa einer Woche, als eine Maximallöslichkeit von 72 % erreicht war (und der Gehalt an violettem Salz bis 62.5 % abgenommen hatte), trat eine Abnahme der Totalkonzentration ein, während die Umwandlung des violetten Salzes in der Lösung noch weiter fortschritt.

Zu gleicher Zeit wurde festgestellt, daß sich das noch über-schüssige feste violette Salz in grünes umzuwandeln anfang, während aus der Lösung sich grünes Salz ausschied. Die Lösung durchläuft dabei Punkte einer unregelmäßigen Kurve $M'JK$ (Fig. 4) und gelangt schließlich in die Nähe des Punktes K , welcher den Endpunkt der Löslichkeitskurve des grünen Chlorids angibt. Jedoch wird dieser Endpunkt von der Seite des violetten Chlorids nur langsam erreicht und man bekommt sogar hin und her schwankende Zahlen.

In der Absicht, die Kurve des violetten Salzes noch etwas weiter fortzusetzen, wiederholte ich den Versuch mit einer kleinen Abänderung. Ich löste nämlich das violette Salz in einer ca. 35 %igen Lösung von grünem Chlorid. Infolgedessen bekam ich sofort eine Löslichkeit und innere Zusammensetzung der Lösung, welche sonst erst nach einigen Tagen erreicht worden wäre. Auf diese Weise hoffte ich rascher und auch weiter auf der Kurve NM' fortschreiten zu können, bevor die Auskristallisation des grünen Chloridhydrats störend eintrat.

Ich bekam jetzt folgende Ergebnisse: (S. Tabelle 23, S. 57.)

In Fig. 4 wird eine 35 %ige Lösung von grünem Chlorid durch den Punkt U dargestellt. Löst man in dieser Flüssigkeit jetzt violettes Chlorid, so schreitet man auf der Geraden UQ fort bis zu seinem Schnittpunkt S mit der Lösungsisotherme NM' .

Die erste Bestimmung gab auch wirklich einen Punkt, welcher fast gerade auf dieser Isotherme und in der Nähe von S gelegen war. Die Strecke US wird der Sättigungsgeschwindigkeit entsprechend sehr schnell zurückgelegt. Von dem Punkte S an steigt jetzt die Löslichkeit infolge der fortschreitenden Umwandlung violett \rightarrow grün wieder an, jedoch etwas stärker, als beim vorigen

Versuch; die neue Isotherme liegt etwas zur rechten Seite der vorigen. Auch wird jetzt eine gröfsere Maximallöslichkeit M erreicht (76.38 %).

Der Endpunkt M , wobei die Kristallisation vom grünen Chlorid anfang, liegt ziemlich genau in der Verlängerung des Teiles LK der Lösungsisotherme des grünen Chlorids und stellt daher wohl ungefähr eine Lösung dar, welche zu gleicher Zeit mit den beiden Chloriden im Gleichgewicht (gesättigt) ist.

Jedoch kann dieses nur vorübergehend der Fall sein, weil der Punkt M , ebenso wie die ganze Isotherme NM des violetten Chlorids, Lösungen darstellen, die innerlich nicht im Gleichgewicht sind, sondern sich noch im Gebiete der Umwandlung violett \rightarrow grün befinden.

Träte nun die Umwandlung des überschüssigen festen violetten Chlorids nicht zu frühzeitig ein, so würde die Löslichkeit des violetten Chlorids immer ansteigen können bis zum Punkte M . Bei weiterer Fortschreitung vorbei der Isotherme KM des grünen Chlorids würde die Lösung in bezug auf dasselbe übersättigt werden.

Fing nun die Abscheidung im richtigen Moment an, so würde die Lösung nicht aus dem Punkte M hinaus kommen,¹ bevor alles feste violette Salz in grünes umgewandelt war.

Nachher würde die gesättigte Lösung des grünen Salzes den Teil MK seiner Isotherme durchlaufen und so schliesslich den Punkt K erreichen, der die einzige Lösung darstellt, welche sowohl innerlich als mit der festen Phase im Gleichgewicht ist.

Fängt dagegen die Umwandlung der violetten Kristalle in grünes Salz früher als bei M an, so wird die Lösung in bezug auf grünes Chlorid ungesättigt sein und dasselbe sich teilweise wieder auflösen. Dadurch kommt die Lösung doch bald in die Nähe des Punktes M auf die Isotherme des grünen Chlorids und konnte von dort zu K als Endpunkt gelangen.

Tatsächlich ging bei beiden Versuchen die Rückkehr zum Punkte K von dem Augenblick an, dafs das grüne Chlorid auftrat, auf ziemlich unregelmäßige Weise vor sich.

Im zweiten Versuch fand ich sogar eine zeitliche Zunahme des violetten Chlorids in der Lösung statt einer Abnahme.

¹ Trete dagegen keine Ausscheidung von grünem Chlorid ein, so würde die Lösungsisotherme NM noch weiter zu verfolgen sein, bis sie die Gleichgewichtsisotherme KH erreichte. Dieses erwies sich praktisch nicht erreichbar.

Die meisten Punkte der krummen Bahn MJK , die durchlaufen wurden, liegen tatsächlich im Gebiet der Lösungen, welche den Isothermen LM und NM nach zu urteilen, beiden Chloriden gegenüber ungesättigt sein sollten, während doch jedenfalls das feste grüne Chlorid am Boden lag und anfangs auch noch das violette.

Die Kurve MJK stellt daher sicher keine definitiven (wenn auch zeitliche) Sättigungszustände dar. Die Geschwindigkeiten der Umwandlung des violetten Chlorids in und neben der Lösung und der Kristallisation des grünen aus der Lösung werden von Punkt zu Punkt sich ändern und können bereits vielerlei Unregelmäßigkeit verursachen. Daneben glaube ich, daß in der Lösung noch andere Vorgänge stattfinden, worüber wir zurzeit nichts Bestimmtes wissen und die verursachen, daß man bei Änderung der Versuchsbedingungen stets etwas andere Resultate bekommt.

4. Resultate.

Die Bestimmung der Lösungsisothermen der beiden Chloride bei 25° , sowie die der Gleichgewichtsisotherme für dieselbe Temperatur, gibt jetzt eine ganz klare Einsicht in die früher scheinbar so verwickelten Verhältnisse und erklärt, warum aus wässriger Lösung bei 25° nur das grüne Chlorid als stabile feste Phase auskristallisieren kann. Die verdünntesten Lösungen enthalten fast nur violettes Chlorid; je mehr die Konzentration steigt, je mehr nimmt auch der Gehalt an grünem Chlorid in der Lösung zu.

Die Gleichgewichtsisotherme gibt für jede Totalkonzentration das einzig mögliche innere Gleichgewicht zwischen grün und violett bei 25° an. Von R bis K sind alle diese Lösungen aber ungesättigt sowohl in bezug auf grünes als auf violettes Salz und können mit keiner der beiden festen Phasen für sich oder zusammen im Gleichgewicht sein.

Die Kurven LK und MN stellen dagegen resp. Lösungen dar, die mit festem grünem oder violetten Chlorid in Gleichgewicht sind, welche aber kein Gleichgewicht darstellen zwischen den beiden Chloriden in der Lösung.

Weil nun die Gleichgewichtskurve der Lösungen wohl die Lösungsisotherme des grünen, nicht die des violetten Salzes schneidet, so ist die einzige Lösung, welche sowohl innerlich im Gleichgewicht ist, in bezug auf das Verhältnis grün-violett, als auch zu gleicher Zeit gesättigt ist, die Lösung K , welche zur Lösungsisotherme des grünen Chlorids gehört.

Deshalb kann nur das grüne Chromchloridhydrat bei 25° eine gesättigte Lösung bilden, welche definitiv in Gleichgewicht ist und kann es sich auch aus einer solchen Lösung durch Verdampfen ausscheiden.

Das grüne Chlorid ist daher bei 25° auch die einzig stabile Phase.

Zu diesem Resultate kam auch RECOURA. Er meinte sogar, das violette Salz wäre im festen Zustande nur sehr kurze Zeit haltbar. Nach meiner Erfahrung ist seine Haltbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß, wenn man bei der Bereitung nur Sorge trägt, es durch Umpräzipitieren gut von dem grünen Chlorid zu befreien und durch wiederholtes Auswaschen mit trockenem Aceton auch die wässerige salzsäurehaltige Mutterlauge völlig zu entfernen.

Das Aceton läßt man im Vakuum über Schwefelsäure und anhydrischem Calciumoxyd verdampfen.

Ich habe bereits seit zwei Jahren eine Probe in zugeschmolzenem Rohr aufbewahrt, welche noch keine Umwandlung zeigt.¹

Bringt man es jedoch nur mit feuchter Luft in Berührung, so tritt nach kurzer Zeit die Umwandlung ein, welche schliesslich vollständig wird.

5. Einfluss anderer Lösungsmittel.

Da beide isomeren Chromchloride wasserhaltig sind, ist Wasser das meist natürliche Lösungsmittel. Es fragt sich jedoch, wie andere Lösungsmittel sich verhalten.

Ich habe zur Beantwortung dieser Frage keine ausführlichen Untersuchungen angestellt, sondern nur ein paar qualitative Versuche gemacht, in erster Linie mit Aceton, weil dieser Flüssigkeit als Lösungsmittel für das grüne Chlorid, bei der Bereitung des violetten Chlorids eine Rolle zukommt.

In völlig wasserfreiem Aceton² ist das grüne Salz nur wenig löslich, das violette Salz fast unlöslich. Nach längerem Stehen löst sich nur ganz wenig violettes Salz, welches dem Aceton eine Pfirsichfarbe erteilt, während das grüne Salz sich mit schwarz-

¹ Bei höherer Temperatur findet jedoch auch in trockenem Zustande eine Umwandlung statt. HROZKY erhitzte nämlich das violette Salz etwa während 4 Stunden auf 70°. Die Analysenergebnisse waren 29.1 bis 26.8 % sofort fällbares Chlor. Ich berechne aus diesen Zahlen einen Gehalt an violettem Chlorid der erhitzten Substanz von 59.3 bis 50.8 %.

² 3 Monate über Chlorealcium getrocknet.

brauner Farbe löst, auch die Umwandlung des violetten Salzes bleibt aus.

Die winzige Initiallöslichkeit des violetten Salzes macht begreiflich, daß die Umwandlung in Aceton viel weniger leicht vor sich geht als in Wasser. Vergrößert man dieselbe durch Wasserzusatz, so erfolgt die Umwandlung schon viel leichter, wiewohl bei kleinerem Wassergehalt augenscheinlich die Initiallöslichkeit des violetten Chlorids noch stets viel kleiner ist als diejenige des grünen Salzes.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich demnach die Acetonlösungen von den wässerigen, und hierauf Nachdruck zu legen hat einige Bedeutung, weil hierdurch betont wird, daß zwei feste Phasen, die chemisch isomer sind, sich verschieden verhalten von solchen, die nur im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen¹. Bei solchen Phasen hat immer die weniger stabile die größte Löslichkeit. Bei isomeren Körpern ist das fakultativ.

Mit absolutem Alkohol ist die Erscheinung noch deutlicher zu verfolgen. Das grüne Salz löst sich sofort ziemlich stark und die Löslichkeit nimmt zu; das violette Salz ist fast unlöslich, jedoch löst sich schon nach kurzer Zeit mit grüner Farbe ein Teil desselben, bis sich schließlich eine ziemlich konzentrierte grüne Lösung gebildet hat.

§ V. Gesamtüberblick und räumliche Darstellung des ternären Systems: grünes Chromchloridhydrat, violettes Chromchloridhydrat, Wasser.

1. Wahl der Komponenten.

Nachdem wir in § III das Verhalten beider Chloride beim Schmelzen und Erstarren, in § II und IV das Verhalten in wässriger Lösung klargelegt haben, erschien es erwünscht, die erhaltenen Ergebnisse in der Weise zusammenzustellen, daß wir auch über das Verhalten bei zwischenliegenden Temperaturen (25—84°) orientiert werden und womöglich außerdem noch für niedrigere Temperaturen (unterhalb 25°) die wahrscheinlichste Sachlage übersehen können.

¹ Hierbei werden bei allen Temperaturen, auch wenn die beiden festen Phasen nicht koexistieren können, bei gleichem Gehalt identische Lösungen geliefert.

Dies ist nun im allgemeinen möglich, indem wir das System der beiden Chloride und Wasser als ternäres System auffassen, dessen Schmelz-, Lösungs- und Gleichgewichtserscheinungen in einer Raumfigur zusammengefaßt werden können.

Als Komponenten werden wir dazu Wasser, grünes Chloridhydrat und violettes Chloridhydrat wählen, erstens weil die Isomerie der beiden Salze bis jetzt nur bei diesen $6\text{H}_2\text{O}$ haltenden Hydraten bekannt ist, zweitens weil bei meiner Untersuchung niemals ein niedrigerer Wassergehalt als $6\text{H}_2\text{O}$ in Betracht kommt, so daß alle Lösungen faktisch aus den genannten drei Komponenten aufzubauen sind.¹

Welche Änderungen in einem solchen ternären System im allgemeinen eintreten, wenn zwei der Komponenten ineinander umwandelbar sind, ist vor kurzem von BAKHUIS ROOZEBOOM und ATEN² ausführlich vom Standpunkte der Phasengleichgewichte dargelegt worden. Die vorliegende Untersuchung bietet also einen Spezialfall der in dieser Abhandlung entwickelten Gleichgewichte.³

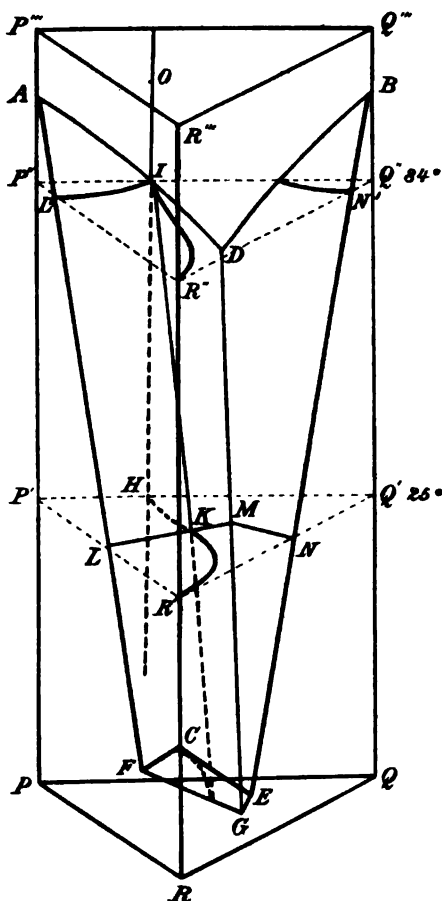


Fig. 5.

¹ In Wirklichkeit sind natürlich diese Systeme viel verwickelter, da wir absehen von Ionisation, Hydratation und Hydrolyse, welche Erscheinungen in der Lösung stattfinden. Erst wenn darüber auch noch quantitative Daten vorliegen, würde es vielleicht nützlich sein, das System als quaternäres oder solches noch höherer Ordnung aufzufassen.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 449.

³ Im Laufe meiner Untersuchungen erschienen mehrere Abhandlungen, die dergleichen Beispiele bei organischen Isomeren behandelten, welche einfachere Verhältnisse boten, als die hier vorliegenden, und auch nicht vom

2. Allgemeine Gestalt der Raumfigur.

Bekanntlich werden die Schmelz- und Lösungserscheinungen in einem ternären System am besten übersehen, wenn man die Mischungsverhältnisse in einem gleichseitigen Dreieck darstellt, wie in Fig. 4, S. 56 bereits beschrieben wurde, und nun auf einem solchen Dreieck ein Prisma aufrichtet, dessen Vertikalachse die Temperatur angibt. Ein solches Bild führt nun für das untersuchte System zu der Fig. 5.

Die Punkte *A*, *B*, *C* sind resp. die Schmelzpunkte von grünem Chloridhydrat, von violetterm Chloridhydrat und vom Wasser. Die hintere Seitenfläche stellt demnach das binäre System der beiden Chloridhydrate ohne überschüssiges Wasser dar, die linke Seitenfläche das System grünes Salz—Wasser, die rechte Seitenfläche das System violetterm Salz—Wasser. *D* ist der aus § III schon bekannte eutektische Schmelzpunkt (etwa 73°) der beiden hydratischen Salze. Was die anderen Seitenflächen betrifft, habe ich vorläufig angenommen, daß die Chloridhydrate mit Wasser jedes einen eutektischen Punkt *F* und *E* geben.

Der größeren Löslichkeit des violetten Salzes wegen läge *E* wohl am niedrigsten.

Im inneren Raum des Prismas ist weiter *ADGF* die Fläche für Lösungen gesättigt mit grünem Chlorid, *BDE* für Lösungen gesättigt mit violetterm Chlorid, *CFGE* für Lösungen gesättigt mit Eis. Die Raumkurve *DG* gibt die Reihe von Lösungen, welche mit den beiden Chloriden, *FG* die Lösungen, welche mit Eis und grünem Chlorid, *EG* diejenige, welche mit Eis und violetterm Chlorid bestehen können. *G* wäre der eutektische Punkt, unterhalb welches jede Lösung erstarren würde zu einem Gemisch von Eis und den beiden festen Salzen.

Bringen wir jetzt in dieser Raumfigur einen horizontalen Durchschnitt an, also für eine gegebene konstante Temperatur, so bekommen wir als Schnittkurven zwei Lösungsisothermen, welche dem-

Standpunkte der Phasengleichgewichte betrachtet wurden, so C. S. HUDSON, *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 1065, eine Untersuchung über „the Hydration of Milksugar“. Seine Methode zur Berechnung der inneren Zusammensetzung der Lösung aus der Löslichkeitszunahme ist aber nur für verdünnte Lösungen gültig. Siehe auch TANRET, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 33, 337 und T. M. LOWRY, Multirotation der Glukose. *Chem. Soc. London* 83 (1903), 1314; *Proc. Chem. Soc.* 20, 108.

nach die bei dieser Temperatur möglichen gesättigten Lösungen angeben. Oberhalb der Temperatur des eutektischen Punktes *D* hängen diese Löslichkeitskurven, wie aus der Fig. 5 leicht ersichtlich, nicht zusammen.

Unterhalb *D* treffen dieselben zusammen in einem Punkte *M*, innerhalb des Dreieckes gelegen, und zur eutektischen Kurve *DG* der beiden Chloride gehörend, wie z. B. bei dem Schnitte für 25° der Fall ist.

Unterhalb *C*, also bei einer Temperatur unter 0°, kommt noch eine Eiskurve dazu, und unterhalb *E* wurde die Eiskurve, die anderen begegnen und so ein kleines Dreieck bilden, doch können wir hier diese Sache ruhen lassen.

3. Lage der Gleichgewichtsfläche.

Die allgemeine Gestalt der Gleichgewichtsfigur würde so wie ich sie oben beschrieben habe, nur gelten für den Fall, daß sowohl das grüne wie das violette Salz beständig wären.

Dieses trifft hier aber nicht zu, jedoch war glücklicherweise die Umwandlungsgeschwindigkeit klein genug, um die zeitlichen Lösungsgleichgewichte ziemlich genau zu bestimmen. Um jetzt einzusehen, wie inmitten dieser Raumfigur die Lage der definitiven Gleichgewichte ist, werden wir die in § III und IV erworbene Kenntnis über die Lage des Gleichgewichtes in wässrigen Lösungen und in der Schmelze der beiden Chloridhydrate benutzen. Die Gleichgewichtskurve für die binären Gemische der beiden Salze, ohne überschüssiges Wasser liegt also in der hinteren Fläche des Prismas und wird mit den Buchstaben *OI* angedeutet. Diese Kurve war zwischen 100 und 84° fast eine vertikale Gerade. Bei niedriger Temperatur wäre dieselbe nur fortzusetzen, wenn es gelänge, der Kristallisation des grünen Salzes aus der Schmelze beider Salze vorzubeugen.

Für die Fortsetzung bis 25° haben wir mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (s. S. 47 u. 48) den Punkt *H* angenommen.

Wäre nun das Wasser ein indifferentes Lösungsmittel, so würde die Möglichkeit bestehen, daß die Gleichgewichtsfläche im ternären System aus einer Reihe Geraden zusammengesetzt wäre, dadurch entstehend, daß man Gleichgewichtspunkte der Hydrate ohne Wasser (als Punkte der Kurve *OI*), bei jeglicher Temperatur mit der vertikalen Achse *RR'''* des Prismas durch horizontale Gerade

verband, also annahm, daß das Gleichgewichtsverhältnis durch Verdünnung nicht beeinflusst würde.

So einfach steht es hier aber nicht und begreiflicherweise, weil eben die Art der Isomerie eine Hydratisomerie ist.

Wir haben oben schon gesehen (S. 45), wie bei 84° die Gestalt der Gleichgewichts-Isotherme stark von einer Geraden abwich.

Der obere Durchschnitt $P'' Q'' R''$ der Raumfigur ist für diese Temperatur (84°) genommen, die Gleichgewichtskurve ist hier eben ganz realisierbar und schließt sich im natürlichen Schmelzpunkt I , an die Löslichkeitsisotherme $L' I$ des grünen Chlorids an.

Bei niedriger Temperatur wird ein stets größerer Teil der Gleichgewichtskurve nicht realisierbar werden, der realisierbare Teil wird sich stetig mehr nach der violetten Seite verschieben. Die Gestalt der Gleichgewichtsfläche also, welche sich mit Rücksicht auf die Gestalt der Kurven für 84 und 25° ableiten läßt, ist deshalb eine sehr komplizierte.

4. Beständigkeitsgrenzen des grünen Chlorids.

Von dem natürlichen Schmelzpunkt I an schneidet die Gleichgewichtsfläche zuerst nur die Lösungsfläche des grünen Chlorids nach einer Raumkurve IK , so daß von $84-25^{\circ}$ das grüne Chlorid sicher die einzige beständige Phase ist.

Dieses Verhalten würde sich jedoch umkehren können, wenn bei weiterer Temperaturerniedrigung die Gleichgewichtsfläche die eutektische Kurve DG schnitte und demnach unterhalb dieser Temperatur die Schnittkurve IK von der Lösungsfläche ($AFGD$) des grünen Chlorids auf die Lösungsfläche ($BEGD$) des violetten Chlorids überträte. Sehr wahrscheinlich ist aber eine solche Umkehrung nicht, wenn man bedenkt, daß von $84-25^{\circ}$ auf der Schnittkurve IK das Verhältnis grün-violett sich nicht stärker ändert als von $36-43\%$ violettes Salz, während auf der eutektischen Kurve DM im selben Intervall dieses Verhältnis sich von $50-60\%$ violettes Salz verschiebt. Auch wurde noch konstatiert, daß bei 0° noch eine Umwandlung vom feuchten violetten Chlorid nach einiger Zeit stattfindet, und die Schnittkurve IK also auch bei 0° noch in der Lösungsfläche des grünen Chlorids liegt.

Bleibe dies auch bei weiterer Temperaturerniedrigung der Fall, so sollte die Gleichgewichtsfläche schließlic die eutektische Kurve

FG schneiden, und in diesem Schnittpunkt würde die Lösung völlig zu einem Gemisch von Eis und grünem Chlorid erstarren, wozu zuerst das in der Lösung enthaltene violette Chlorid sich ganz in grünes umwandeln müßte.

Ich habe diese Sache nicht weiter verfolgt, weil nach den Angaben von GODEFROY¹ und WERNER² sich aus den Lösungen des grünen Hydrats bei niedriger Temperatur ein wasserreicheres Hydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bildet, so daß zur Klarlegung dieser Verhältnisse eine ausführliche Untersuchung nötig wäre.

Die Raumfigur wäre demnach für die niedrigeren Temperaturen wohl komplizierter als wir oben angenommen haben.

Auch RECOURA nimmt an, das grüne Chlorid sei die beständige Form, welche Annahme er auf thermochemische Ergebnisse begründet. Die Umwandlungswärme des festen violetten Chlorids in festes grünes Chlorid soll nach RECOURA nämlich + 2.66 cal. pro Gramm-Mol $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen.³

Diese Tatsache liefert aber noch gar keinen Beweis dafür, daß die grüne Modifikation die stabile ist. Schon bei den festen Phasen, die nur im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen, kann der metastabile Zustand sowohl mit positiver, wie mit negativer Wärmetönung sich in den stabilen Zustand umwandeln.⁴ Bei den festen Phasen, die im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen, ist dies um so mehr möglich. Ebenso wie bei polymorphen Phasen läßt sich jedoch aus dem thermischen Versuch wohl ableiten, daß — wenn irgendwo ein Umwandlungspunkt zwischen grünem und violettem Chlorid bestände — dieser oberhalb 15° gelegen sein sollte und dann die grüne Form unterhalb, die violette Form oberhalb dieser Temperatur stabil sein würde.

¹ *Compt. rend.* 100, 105.

² l. c.

³ Er leitet diesen Wert ab, (*Compt. rend.* 102, 550), indem er einerseits die Lösungswärme der beiden Hydrate in 150 Mol. H_2O bestimmt, andererseits die Umwandlungswärme der grünen in die violette Lösung.

Eine einfache Berechnung liefert den gefundenen Wert. Jedoch steckt darin ein Fehler, weil die Umwandlungswärme von einer Lösung mit 1000 Mol. H_2O bestimmt wurde. Der Fehler ist vielleicht unbedeutend, weil nach der vorliegenden Untersuchung auch die Lösung in 150 Mol. H_2O ($\pm 9\%$ Chlorid in Gewicht) nach erreichten Gleichgewicht nahezu ausschließlich violettes Chromchloridhydrat enthält und der Unterschied der Lösungswärmen in 150 und 1000 Mol. H_2O wohl gering sein wird.

⁴ BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 178. Vieweg und Sohn, Braunschweig.

Erst aus der vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß von 0° bis zum Schmelzpunkte die grüne Form die beständige ist; deshalb existiert der mögliche Umwandlungspunkt oberhalb 15° nicht.

Umgekehrt würde ein Umwandlungspunkt unterhalb 15° nur auftreten können, wenn die Wärmetönung bei der Umwandlung ihr Zeichen wechselte, was aber nur durch die Differenz der spezifischen Wärmen beider Chloride verursacht werden könnte. Da wir hierüber nichts wissen, bleibt die Möglichkeit eines Umwandlungspunktes bei niedriger Temperatur nicht ausgeschlossen, doch wird jedenfalls ein solcher Punkt weit unterhalb 15° liegen müssen — weil die genannte Differenz wohl klein sein wird — und sicher unterhalb 0° , wie oben schon dargelegt worden ist.

Auch bei niedriger Temperatur ist demnach eine Umkehrung der Stabilität wenig wahrscheinlich.

5. Erläuterung der Bereitungsweise des violetten Chlorids.

Durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind wir imstande, die Zweckmäßigkeit der bisher benutzten rein empirischen Bereitungsweisen des violetten Chlorids zu beurteilen. Weil bei 0° das grüne Chlorid die beständige Form ist, steht von vornherein fest, daß auf einer event. Umkehrung der Beständigkeit keine der bekannten Methoden beruhen kann.

Es stellt sich daher um so mehr die Frage heraus, wie es möglich ist, daß man die violette Form aus einer Lösung des grünen Chlorids abscheiden kann.

Ich erinnere, daß die Methode RECOURAS, welche dies bezweckt, darin besteht, daß man eine etwa 50%ige Lösung des grünen Chlorids erhitzt und nach einer Abkühlung bei 0° mit Salzsäuregas sättigt. Diese Erhitzung (nach RECOURA einige Minuten auf 80° — eine halbe Stunde Sieden gibt besseres Resultat) kann nichts anderes bezwecken als eine rasche Überführung der grünen Lösung in ihren Gleichgewichtszustand. Dieser liegt bei 84° wohl etwas mehr zur grünen Seite als bei 25° ; bei letzteren Temperaturen aber würde man tagelang auf die Einstellung des Gleichgewichtes warten müssen.

Der Vorteil des Siedens ist also wohl deutlich. Die schnelle Abkühlung bis 0° wird diesen Zustand wohl ungeändert lassen. Hielt man längere Zeit auf 0° , so würde sogar der Gehalt an violettem Chlorid noch zunehmen; jedoch geht die Umwandlung bei 0° viel zu langsam um benutzt zu werden.

Die Einleitung von Salzsäure kann zweierlei Resultate haben. Erstens wird dadurch das Gleichgewicht in der Lösung (s. S. 48) bedeutend in die Richtung des grünen Salzes verschoben, zweitens wird dadurch die Löslichkeit der beiden Salze sehr stark vermindert.

Der erste Einfluss wirkt sogar bei 25° und um so mehr bei 0° sehr langsam, der zweite macht sich unmittelbar geltend. Es präzipitiert demnach sowohl grünes als violettes Chlorid.

Ob dabei das Verhältnis von dem in der Lösung bestehenden merklich abweicht, ist unbekannt; jedenfalls geschieht die Bereitung rasch genug, um einer nur einigermaßen erheblichen Umwandlung während der Präzipitation vorzubeugen. Dagegen steht nicht fest, ob eine 50 %ige Lösung die geeignetere ist; welche Konzentration die geeignetste wäre, würde nur nach Bestimmung der Lösungsisothermen beider Salze in der Salzsäurelösung festzustellen sein.

Durch Auswaschen mit Aceton wird ein Teil des grünen Salzes gelöst und durch Wiederholung der Operationen bekommt man schliesslich reines, violettes Chromchloridhydrat.

Einfacher noch steht die Sache bei der alten Methode von RECOURA und der neuen von WERNER und HIGLEY. Beide gehen von gewöhnlichem Chromalaun aus.

Es scheint, dass dessen Lösung nahezu ausschliesslich die violette Modifikation des Chromsulfats enthält. Entweder mit BaCl_2 (RECOURA) oder mit HCl (WERNER) wird das Sulfat in Chlorid umgesetzt, welches anfänglich natürlich auch als violettes Salz anwesend ist. Wird dasselbe nun durch überschüssige HCl gefällt, so bekommt man es sofort rein.

Alle Methoden begründen sich daher schliesslich darauf, dass man eine Lösung bereitet, die soviel wie möglich violettes Chlorid enthält und dasselbe rascher fällt als es sich umwandeln kann, deshalb bei niedriger Temperatur arbeitet, wozu 0° genügt.

Zusammenfassung.

Diese Arbeit umfasst eine Untersuchung über die Umwandlungsgeschwindigkeit und die erreichten Gleichgewichte in Lösungen von grünem und violettem Chromchlorid, bei 25 und bei 84°, sowie im Schmelzfluss.

Die Schmelz- und die Lösungserscheinungen bei 25° in Abhängigkeit von der in der Flüssigkeit stattfindenden Umwandlung werden studiert und daraus abgeleitet, daß das grüne Chlorid von seiner Schmelztemperatur bis zu 0° die stabile feste Phase ist.

Die Bereitungsweisen des violetten Chlorids finden ihre Erklärung in der geringen Geschwindigkeit der Umwandlungen in den Lösungen bei 0° .

Amsterdam, Anorg.-chem, Laboratorium, 14. August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1906.

Kaliumbleichchloride.

Von

RICHARD LORENZ und W. RUCKSTUHL.

Mit 2 Figuren im Text.

Gelegentlich der Fortsetzung der Untersuchungen von Überführungszahlen in Gemischen von geschmolzenen Salzen, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit G. FAUSTI¹ begonnen hat, ergab sich die Notwendigkeit, die Verbindungen festzustellen, welche Bleichchlorid mit Kaliumchlorid, beide in wasserfreiem Zustande und bei höherer Temperatur miteinander eingehen. Zu diesem Zwecke wurde die Methode der thermischen Analyse verwendet und das Schmelzdiagramm aufgestellt. In bezug auf die angewendeten Apparate ist lediglich einiges in Rücksicht auf das Schmelzgefäß hervorzuheben. Als Schmelzgefäße dienten nach oben verjüngte Röhren aus schwer schmelzbarem Glase von beistehender Form (siehe Fig. 1). Diese Form wurde nach vielen Versuchen ausgewählt, weil in derselben die Abkühlungskurven mit der größten Schärfe erhalten wurden. Es hatte sich gezeigt, daß hierzu ein vollständiger Verschluss des Gefäßes nach oben hin erforderlich war. Die gut zentrierte Stellung des Thermoelementes ist auch von Vorteil. Das Schmelzrohr wurde jeweils mit einer zweifachen Schicht von Asbestpapier umhüllt und in einen elektrisch heizbaren Ofen eingesetzt. Thermoelement, Zeigergalvanometer usw. waren einer sorgfältigen Vorprüfung und Eichung unterworfen worden. Die Ablesungen bei Aufnahme der Abkühlungskurven erfolgten alle 5 Sekunden, die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug ca. 0.2—0.3° pro Sekunde.



Fig. 1.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 630.

Das Zustandsdiagramm.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Resultate der Abkühlungskurven. Man findet dort die beiden Mengen in Gewichts- und Molekularprozenten.

Tabelle 1.

Gewichtsprocente		Molekularprocente		Beginn der primären Ausscheidung einer Kristallart		Bezeichnung der Kristallart
PbCl ₂	KCl	PbCl ₂	KCl	Temp. in °	Zeit in Sek.	
100.00	0.00	100.00	0.00	493	385	PbCl ₂
98.00	2.00	92.93	7.07	469		
96.00	4.00	86.57	13.43	442		
95.00	5.00	88.61	16.39	430		
93.71	6.29	80.00	20.00	—		
91.78	8.22	75.00	25.00	416		Misch- kristalle
90.00	10.00	70.73	29.27	427		
88.16	11.84	66.67	33.33	430	410	
87.00	13.00	64.25	35.75	428		
85.00	15.00	60.34	39.66	420		
83.00	17.00	56.73	43.27	412		
80.00	20.00	51.79	48.21	405		
78.83	21.17	50.00	50.00	—		PbCl ₂ ·2KCl
78.00	22.00	48.77	51.23	405		
75.00	25.00	44.62	55.38	421		
71.23	28.72	40.00	60.00	440		
70.00	30.00	38.52	61.48	452		PbCl ₂ ·4KCl
67.50	32.50	35.80	64.28	467		
65.06	34.94	33.33	66.67	479		
60.00	40.00	28.71	71.29	558		KCl
55.38	44.62	25.00	75.00	570		
50.00	50.00	21.17	78.83	604		
42.69	57.31	16.67	83.33	638		
40.00	60.00	15.18	84.82	651		
30.00	70.00	10.32	89.68	686		
20.00	80.00	6.29	93.71	725		
10.00	90.00	2.89	97.11	747		
0.00	100.00	0.00	100.00	771	220	

Tabelle 1 enthält die Temperaturen derjenigen Punkte, bei denen die primäre Ausscheidung einer Kristallart beginnt und Tabelle 2 die Temperaturen der eutektischen Ausscheidung zweier

Tabelle 2.

Gewichtsprocente		Molekularprocente		Eutektische Kristallisation		Bezeichnung der Eutektikums
PbCl ₂	KCl	PbCl ₂	KCl	Temp. in °	Zeit in Sk.	
98.00	2.00	92.93	7.07	410	62	Misch- kristalle + PbCl ₂
96.00	4.00	86.57	13.43	410	166	
95.00	5.00	83.61	16.39	411	236	
93.71	6.29	80.00	20.00	411	456	
91.78	8.22	75.00	25.00	411	258	
90.00	10.00	70.73	29.27	411	79	
87.00	13.00	64.25	35.75	406	38	Mischkrist. + PbCl ₂ ·2KCl
85.00	15.00	60.34	39.66	407	139	
83.00	17.00	56.78	43.22	405	250	
80.00	20.00	51.79	48.21	405	451	
78.83	21.17	50.00	50.00	405	550	
78.00	22.00	48.77	51.23	405	497	
75.00	25.00	44.62	55.38	402	373	
71.28	28.72	40.00	60.00	403	212	
70.00	30.00	38.52	61.48	403	159	
67.50	32.50	35.80	64.20	405	62	PbCl ₂ ·4KCl + PbCl ₂ ·2KCl
71.28	28.72	40.00	60.00	440	30	
70.00	30.00	38.52	61.48	440	48	
67.50	32.50	35.80	64.20	440	95	
65.06	34.94	33.33	66.67	440	143	
60.00	40.00	28.71	71.29	439	84	
55.38	44.62	25.00	75.00	440	50	PbCl ₂ ·4KCl + KCl
65.06	34.94	33.33	66.67	479	70	
60.00	40.00	28.71	71.29	480	139	
55.38	44.62	25.00	75.00	481	185	
50.00	50.00	21.17	78.83	480	230	
42.89	57.11	16.67	83.33	481	214	
40.00	60.00	15.18	84.82	480	185	
30.00	70.00	10.32	89.68	480	134	
20.00	80.00	6.29	93.71	480	77	
10.00	90.00	2.89	97.11	475	36	

Kristallarten, daneben die Kristallisationszeit in Sekunden bezogen auf 50 g der Schmelze.

Auf Grund dieser Resultate wurde das Zustandsdiagramm entworfen (siehe Fig. 2).

Die Schmelzkurve *ABCDEFGF* verbindet diejenigen Punkte, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt (Tabelle 1). Die Horizontalen *bb' dd' Ee Ff* verbinden die Punkte eutektischer

Kristallisation. Die Zeiten, während derer sich die Temperatur konstant erhielt, sind durch Vertikale gekennzeichnet, deren Längen denselben proportional sind und sich auf 50 g der Schmelzen beziehen (Tabelle 2).

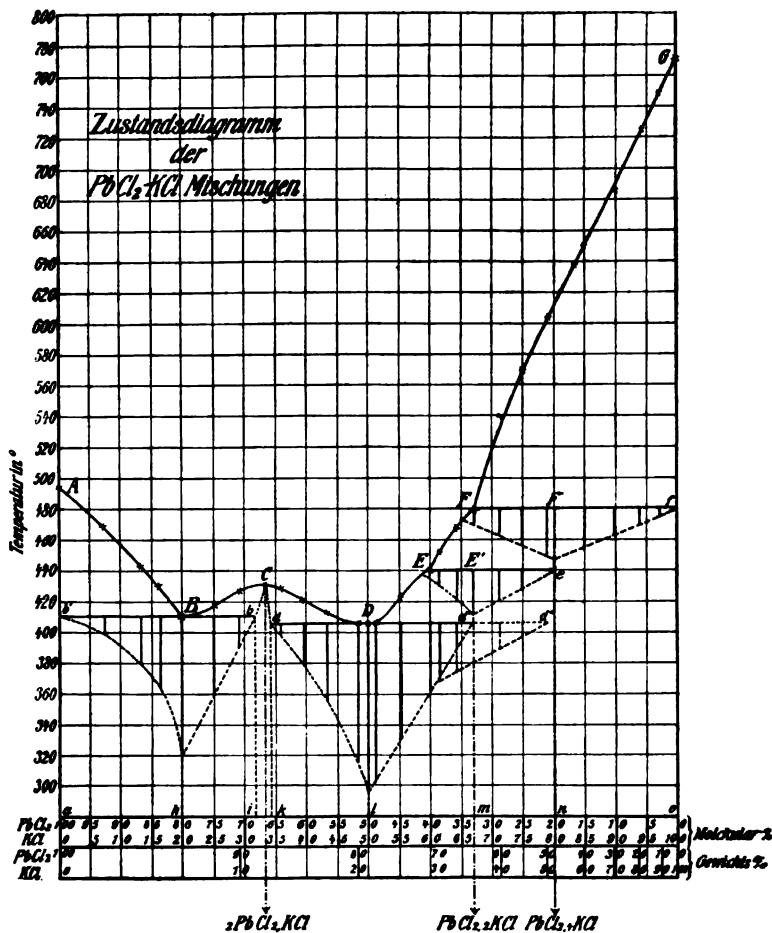


Fig. 2.

Auf den Ästen AB und GF der Schmelzkurve scheidet sich primär reines Bleichlorid resp. reines Kaliumchlorid aus, während auf den Ästen BC, CD, DE und EF neue Kristallarten mit der Schmelze im Gleichgewicht sind. Das Maximum der ersten eutektischen Kristallisation liegt bei 20 Molproz. KCl. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation nehmen gegen A und C hin ab. In der Nähe von A und C verschwindet auf den Abkühlungskurven der Halte-

punkt der eutektischen Kristallation, so daß dieselbe bei *A* (reines Bleichlorid) ausläuft, während sie umgekehrt etwas vor *C* bereits das andere Ende erreicht (siehe hierüber weiter unten).

Die Verbindung $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$.

Bei 50 Molproz. KCl findet sich auf der Schmelzkurve ein zweiter eutektischer Punkt *D*. Zwischen *B* und *D* liegt ein Schmelzpunktmaximum *C*. Damit ist die Existenz einer Verbindung an dieser Stelle angedeutet. Die Ermittlung des Maximums der Schmelzkurve an dieser Stelle ist dadurch etwas erschwert, daß dasselbe flach ist. Es liegt jedoch innerhalb der bestimmaren Grenzen von 31.6—34.5 Molproz. KCl. Wie das Diagramm zeigt, wird die Zeitdauer auf den eutektischen Horizontalen von *B* und *D* schon in den Punkten *b* und *d* gleich Null. Diese Punkte entsprechen 31.7 und 34.1 Molproz. KCl. Diese Erscheinung findet, wie weiter unten gezeigt wird, in der Bildung von Mischkristallen ihre Erklärung. Falls das Maximum der Schmelzkurve dem Schmelzpunkt einer reinen Verbindung entspricht, muß die Abkühlungskurve nur einen einzigen Haltepunkt aufweisen. In der Tat zeigt die Abkühlungskurve einer Mischung, deren Gehalt 33.33 Molproz. KCl entspricht bei 430° einen einzigen ausgeprägten Haltepunkt von 410 Sekunden Dauer. Aus dem weiteren Verlauf dieser Abkühlungskurve geht hervor, daß eine Ausscheidung bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen von *B* und *D* nicht mehr stattfindet, die ganze Schmelze verhält sich also wie ein reiner Stoff.

Die Abkühlungskurven, welche zwischen den Punkten *b* und *d* liegen, zeigen (ausgenommen die soeben erwähnte bei *C*) ein Temperaturintervall verringerter Abkühlungsgeschwindigkeit, jedoch ohne Haltepunkt, ein Verhalten, welches auf die Bildung von Mischkristallen hinweist. Die erstarrten Schmelzen in diesem Abschnitte der Schmelzkurve zeigen überdies eine vollkommene homogene Struktur, während man sowohl links von *b* (gegen PbCl_2) als auch rechts von *d* (gegen KCl) das Auftreten einer neuen Kristallart erkennen kann.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindung bei *C* liegen also vor: die Grenzwerte von 31.6—34.5 Molproz. KCl, aus der Interpolation des Maximums, und 31.7—34.1 Molproz. KCl aus den extrapolierten Punkten *b* und *d* der eutektischen Horizontalen von *B* und *D*. Aus diesen Bestimmungen erhält man als Mittelwerte 33.05 Molproz. und 32.9 Molproz. KCl, während die Formel $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ 33.33 Molproz. erfordert.

Die Ausscheidung der Kristallart $2\text{PbCl}_2\cdot\text{KCl}$ ist auf den Abkühlungskurven an einer Unterkühlungserscheinung zu erkennen, welche hierbei regelmässig eintritt. In einigen Fällen war die Temperatur hierbei schon vor der Unterkühlung konstant geworden, dann folgte die Unterkühlungserscheinung, deren Ende durch die gleiche konstante Temperatur angedeutet war. Es scheint hiernach zuerst eine andere Kristallart entstehen zu können, als die sonst abgeschiedene, dieselbe wurde jedoch nicht näher untersucht.

Endlich sei noch bemerkt, daß bei Schmelzen von einer Konzentration zwischen C und b bei schneller Abkühlung gelegentlich die Struktur des erhaltenen Produktes von derjenigen verschieden war, welche bei langsamer Abkühlung erhalten wurde. Es entspricht dies Verhältnissen, welche von TAMMANN¹ näher beschrieben worden sind. Die abnormen Verhältnisse treten ein, wenn die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen und der Schmelze einstellt, klein ist im Verhältnisse zur Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Konzentration des an PbCl_2 gesättigten Mischkristalles (b) ist 31.7 Molproz. KCl. Diejenige bei dem Punkte d 34.1 Molproz. KCl.

Die Verbindung $\text{PbCl}_2\cdot 4\text{KCl}$

Von D an beginnt die Schmelzkurve bis G , dem Schmelzpunkte des reinen Kaliumchlorids, zu steigen. Bei E und F befinden sich zwei Knickpunkte, an die sich die eutektischen Horizontalen Ee und Ff anschließen. Diese deuten auf zwei Verbindungen und zwar liegen hier zwei jener Fälle vor, daß dieselben sich beim Schmelzen spalten. TAMMANN² hat gezeigt, wie in solchen Fällen die Zusammensetzung der Verbindung bestimmt werden kann. Im vorliegenden Falle scheiden sich beim Abkühlen auf dem Aste FG im Zustandsfelde $F'Gf$ des Diagrammes primär Kristalle von KCl aus. Ist dann die Temperatur bis auf die Horizontale Ff gesunken, so beginnt die Existenzfähigkeit der Verbindung von der Zusammensetzung des Punktes F' . Die Folge davon ist, daß sich die bereits ausgeschiedenen Kristalle von KCl mit der restierenden Schmelze in diese Verbindung umwandeln. Die Wärmemenge welche hierbei frei wird, erreicht bei der Konzentration der Verbindung F' ein Maximum. Die Schmelze erstarrt an diesem Punkte trotz anfänglicher Aus-

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 289.

² Z. anorg. Chem. 37 (1903), 308.

scheidung von KCl zu einem Konglomerat, das nur aus Kristallen der Verbindung F' besteht.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit mehr als 67% KCl ließen sich Knicke auf den Abkühlungskurven, welche der primären KCl-Abscheidung entsprechen, nicht oder nur sehr undeutlich wahrnehmen. Bei den Konzentrationen F bis F' verschwanden diese sogar völlig. Der Beginn der Kristallisation der Schmelze durch Abscheidung von Kaliumchlorid mußte daher auf andere Weise untersucht und nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe wurden die Schmelzen in einem Apparate abkühlen gelassen, der es gestattete, sie im durchfallenden Lichte zu beobachten. Der Moment, wo die Schmelze beim Abkühlen durch Abscheidung von KCl zuerst trüb und dann undurchsichtig wurde, konnte deutlich wahrgenommen werden und mit einer Übereinstimmung von $\pm 5^\circ$ genau festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung bei F' sind folgende Anhaltspunkte vorhanden: Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen Ff erreicht zufolge graphischer Interpolation ihren größten Wert für eine Schmelze von 80.3 Molproz. KCl. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen Ee ergibt sich durch Extrapolation bei 79.1 Molproz. KCl. Hieraus ergibt sich als Mittelwert 79.7 Molproz. KCl, während die Formel $PbCl_2 \cdot 4KCl$ 80 Molproz. fordert. Aus der Abkühlungskurve einer Schmelze die 80 Molproz. KCl enthält, ergab sich, daß bei der eutektischen Horizontalen Ee keine Abscheidung mehr stattfindet.

Die Verbindung $PbCl_2 \cdot 4KCl$ ist dadurch charakterisiert, daß sie oberhalb 480° in Kristalle von KCl und eine Schmelze, deren Zusammensetzung dem Punkte F entspricht, zerfällt.

Die Verbindung $PbCl_2 \cdot 2KCl$.

Auf dem Aste EF der Schmelzkurve zeigen sich analoge Erscheinungen wie auf dem Aste FG . Es scheiden sich hier bei Temperaturen, die durch jene Kurve gekennzeichnet sind, primär Kristalle von $PbCl_2 \cdot 4KCl$ ab, die sich mit der Schmelze bei der Temperatur von Ee in eine neue Verbindung umwandeln. Diese scheidet sich ihrerseits auf ED primär aus. Für die Zusammensetzung dieser Verbindung liegen folgende Anzeichen vor: Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen Ee erreicht mit 143 Sekunden ihren größten Wert für eine Schmelze von 66.67 Molproz. KCl. Der Endpunkt der Horizontalen dd' ergibt sich durch Extrapolation zu

66.00 Molproz. KCl. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 66.3 Molproz. KCl, während die Formel $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ 66.67 Molproz. fordert. Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ ist dadurch charakterisiert, daß sie beim Erhitzen oberhalb 440° zerfällt in Kristalle von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ und eine Schmelze, deren Zusammensetzung dem Punkte *E* entspricht.

Bei der Bestimmung der beiden Verbindungen *F'* und *E'* zeigte es sich, daß die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ bei ihrer sekundären Bildung aus der restierenden Schmelze und den Kristallen von KCl die letzteren umhüllt. Das gleiche zeigte sich auch bei der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ die bei ihrer Bildung die primär ausgeschiedenen Kristalle von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ umhüllt. Durch diese Umhüllungen wird nach TAMMANN¹ die Konzentration der restierenden Schmelze geändert. Die Folge davon ist, daß auf der Horizontalen *dd'* auch noch bei größeren Konzentrationen an KCl als der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ entspricht auf den Abkühlungskurven bei der Temperatur der Horizontalen *dd'* Haltepunkte auftraten. Dieselben sind im Diagramm durch die punktierten Linien *d'* bis *d''* eingezeichnet. Wie aus dem Diagramm ferner ersichtlich, traten derartige weitere Haltepunkte nur dort, nicht aber auch etwa auf der Verlängerung von *Ee* auf. Dies kommt daher, daß die Umhüllung von KCl durch $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ geringer ist als diejenige von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ durch $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Die Umhüllung des ersten Falles gibt sich nicht durch einen abnormen Haltepunkt auf *Ee* kund, sondern ist nur in der Struktur der erstarrten Schmelzen bemerkbar. Die abnormen Haltepunkte, welche auf der Fortsetzung von *Dd'* bei *d'd''* auftreten, lassen sich zum Verschwinden bringen, wenn man die Umhüllungen entfernt. Es wurde anfänglich versucht, dies dadurch zu erreichen, daß die Schmelzen durch längeres Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb *Ee*, d. h. über 445° gealtert wurden, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Die Schmelzen wurden dann im erstarrten Zustande fein gepulvert, das Pulver wurde in das Schmelzrohr fest eingestampft und nun über Nacht andauernd auf 445° erhitzt und dann abkühlen gelassen. Auf diese Weise war es möglich, sowohl bei der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ als auch bei den Schmelzen mit mehr KCl die Haltepunkte bei *d'd''* zum Verschwinden zu bringen. Ebenso war es nötig, zur Ermittlung der Kristallisationszeiten auf *Ff* die Schmelzen im gepulverten Zustande anhaltend auf 480° zu erhitzen.

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 24.

Die Zustandsfelder.

Eine Übersicht der Zustandsfelder gibt die folgende Tabelle:

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve $A B C D E F G$.

II. Gebiete mit einer Kristallart:

$O d k i b$ | ungesättigte Mischkristalle

III. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:

$A B b'$	$PbCl_2$
$B C b$	} ungesättigte Mischkristalle
$C D d$	
$D E E' d'$	
$E F F' e E'$	$PbCl_2 \cdot 2KCl$
$F G f F'$	$PbCl_2 \cdot 4KCl$
	KCl

IV. Gebiete mit zwei Kristallarten:

$b' B h g$	$PbCl_2$ + Eutekt. (gesättigte Mischkristalle b + $PbCl_2$)
$B b i h$	gesätt. Mischkr. b + Eutekt. (gesättigte Mischkr. b + $PbCl_2$)
$d D l k$	gesätt. Mischkr. d + Eutekt. (gesätt. Mischkr. d + $PbCl_2 \cdot 2KCl$)
$D d' m l$	$PbCl_2 \cdot 2KCl$ + Eutekt. (gesätt. Mischkr. d + $PbCl_2 \cdot 2KCl$)
$E' e n m d'$	$PbCl_2 \cdot 2KCl$ + $PbCl_2 \cdot 4KCl$
$F' f o n$	$PbCl_2 \cdot 4KCl$ + KCl

Kristallographische Untersuchung.

Das reine erstarrte Bleichlorid bildet glänzende, nach innen körnige Massen, die an der Außenseite eine deutlich strahlige Struktur zeigen.

Zwischen A und B zeigen die Schmelzen nahe an A eine geschuppte und nahe an B eine glänzende Oberfläche, auf welcher Strahlenbündel auftreten. Die Schmelzen sind nicht homogen, sondern zeigen eingebettet in eine glänzende graue Masse (Eutektikum) weißse blättrige Kristalle von Bleichlorid.

Das Eutektikum B zeigt auf der Oberfläche eine eigentümliche polyedrische mosaikartige Felderteilung. Die einzelnen Felder sind strahlig. Die graue glänzende Masse ist nicht immer vollkommen homogen, sondern es zeigen sich im Innern noch geringe Mengen einer weißen Kristallart $PbCl_2 \cdot 2KCl$ (vgl. S. 76).

Zwischen B und C finden sich nahe an C sehr schön ausgebildete spiegelglatte Oberflächen mit Fiederstreifung (Zwillingsbildung). Die Masse ist homogen, da sich nahe an C Konglomerate von Mischkristallen ohne Eutektikum bilden.

Die reine Verbindung $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ erstarrt zu einer beinahe durchsichtigen, glasigen scheinbar amorphen Masse. An der Oberfläche derselben zeigt sich eine deutliche kristallinische Struktur.

Von *C* bis *F'* hin zeigen die Schmelzen eine durchaus strahlige Struktur (herrührend von der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$). Die Oberfläche erhält dadurch einen seidenartigen Glanz, der besonders bei den Schmelzen nahe an *E'* sehr ausgeprägt ist. In der glänzenden strahligen Masse zeigen sich gegen *E'* hin wachsende Mengen von Kristallen der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$.

Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, erhalten durch wiederholtes Pulverisieren und sehr langsames Abkühlen der Schmelze, bildet eine Masse von dichtgedrängten zum Teil 1 cm langen wohlausgebildeten Kristallen. Dieselben zeigen ausnahmslos eine Tendenz zu gedrehten Formen von prismatischem Charakter. Sie gehören offenbar dem rhombischen System an und bestehen aus Kombinationen vom seitlichen Pinakoid mit diversen Prismen. Im polarisierten Lichte zeigen sie immerwährende gerade Auslöschung. Die Ähnlichkeit mit dem rhombischen Cerussit (PbCO_3) ist auffallend. Eine Analyse der Kristalle ergab 49.27 und 49.20 % Pb. Die Formel erfordert 48.46 %. Die Differenz rührt wohl daher, daß es äußerst schwierig ist, die Kristalle ganz frei von Eutektikum darzustellen.

Zwischen *E'* und *F'* verschwindet der Seidenglanz auf der Oberfläche, sowie die strahlige graue Struktur des Eutektikums.

Die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{KCl}$ erhält man bei langsamem Abkühlen einer Schmelze von der Zusammensetzung *F'* als eine rötlich weiße Masse mit körnigem etwa zuckerähnlichem Habitus.

Zwischen *F'* und *G* nehmen die Schmelzen mit wachsenden KCl-Gehalt eine glasige, mehr oder weniger durchscheinende Form an, die beim reinen KCl am deutlichsten zutage tritt.

Reines KCl erstarrt bei rascher Abkühlung zu einer glasähnlichen kristallinischen Masse.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor TAMMANN in Göttingen, der uns bei der Aufstellung des Diagramms, und Herrn Professor GRUBENMANN in Zürich, der uns in dem kristallographischen Teile dieser Arbeit unterstützt hat, unseren besten Dank abzustatten.

Zürich, Laboratorium f. physik. Chemie u. Elektrochemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 1906.

Zur Oxydtheorie der Knallgaskette.

Von

RICHARD LORENZ und HANS HAUSER.¹

In Gemeinschaft mit V. CZEPINSKI¹ beobachtete der eine von uns im Sommer 1900 die Tatsache, daß die E.M.K. der Knallgaskette im Laufe der Zeit ansteigen kann. Es wurde bei diesen Versuchen ein Maximum von 1.12 Volt erreicht. BOSE² und WILSMORE,³ welche diese Tatsache ebenfalls beobachteten, erreichten 1.14 Volt bzw. 1.17 Volt. Früher hatte man den Wert der Knallgaskette zu 1.08 Volt angenommen und diesen als die Änderung der freien Energie der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur angesehen. Aus diesen Unstimmigkeiten ergaben sich für die Theorie der Knallgaskette wichtige Fragen. Erstens: welches ist nun der Wert der freien Energie der Knallgasbildung bei Zimmertemperatur? und zweitens: was ist die Ursache der Verschiedenheit der elektromotorischen Kräfte von Knallgasketten? Die erstere Frage ist inzwischen beantwortet. Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von HABER und NERNST über die Dissoziation des Wasserdampfes berechnet sich die der freien Energie entsprechende E.M.K. der Knallgaskette bei Zimmertemperatur zu 1.23 Volt. Nicht mit der gleichen Schärfe ist jedoch die zweite Frage beantwortet, vielmehr ist es noch unklar, weshalb Knallgasketten üblicher Konstruktion diesen Wert auch nach längerer Zeit der Betätigung, während welcher ihre E.M.K. vielfach ansteigt, nicht erreichen, und weshalb überhaupt verschiedene Werte der E.M.K. von Knallgasketten gefunden werden. BRISLEE, HABER, BOSE, NERNST, LUTHER u. a., welche sich diese letztere Frage ebenfalls vorlegten, untersuchten im Anschluß an eine Beobachtung

¹ Nach der gleichnamigen Dissertation von H. HAUSER, (Zürich 1906) für die Z. anorg. Chem. bearbeitet von R. LORENZ.

² Z. anorg. Chem. 30 (1902), 1.

³ Zeitschr. phys. Chem. 34 (1900), 730; 38 (1901), 1.

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 35 (1900), 291.

WILSMORES, wonach sich bei längerer Betätigung einer Sauerstoffelektrode in geringen Mengen ein Jodkalium bläuender Stoff bildet, die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure und Ozon auf das Potential der Sauerstoffelektrode. Es lag diesen Untersuchungen die Idee zugrunde, daß die Bildung dieser Stoffe die Erklärung der Veränderlichkeit der E.M.K. der Knallgaskette abgeben könnte. In der Tat zeigte es sich, daß diese Stoffe einen mitbestimmenden Einfluß auf die E.M.K. der Knallgaskette ausüben, allein derselbe ist nicht genügend, um alle Erscheinungen, die man bei anhaltender Beobachtung von Knallgasketten findet, zu erklären. Insbesondere in bezug auf das Ansteigen der E.M.K. solcher Ketten mit der Zeit und das Erreichen eines Maximalwertes, der dann konstant eingehalten wird, auch wenn er noch keineswegs der freien Energie der Knallgasbildung entspricht, reicht diese Erklärung nicht aus.

Es müssen also offenbar in den Knallgasketten noch andere Störungsvorgänge stattfinden, als welche besonders die folgenden in Betracht zu ziehen sind:

1. Das Gas dringt sehr langsam in die Elektrode ein und es braucht daher Zeit, bis eine vollständige Sättigung der Elektrode erreicht ist.

2. Sauerstoff überzieht die Elektrode in Gestalt einer chemischen Verbindung mit einer Oxydhaut.

Für die Möglichkeit der Bildung von Platinhydroxydul, speziell an Platinelektroden sprechen schon die bekannten Untersuchungen von MOND, RAMSAY und SHIELDS über die Okklusion von Sauerstoff in Platinschwarz. Auch von SCHÖNBEIN wurden schon auf Oxyden beruhende Zwischenreaktionen bei der Gaskette angenommen und ebenso vertrat DE LA RIVE diese Ansicht speziell für Platin. LUTHER hält die intermediäre Bildung von Platinoxyd für wahrscheinlich. Daß sich Platinmoor schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Bildung von Platinoxydul bzw. Oxydulhydrat oxydiert, ist durch die Arbeiten von ENGLER und WÖHLER nachgewiesen.

Die Ansicht, daß sich in der Knallgaskette Oxyde bilden, welche für die Ausbildung der E.M.K. derselben bestimmend sind, wird im folgenden als „Oxydtheorie der Knallgaskette“ bezeichnet, und es wird über Versuche berichtet, welche wir angestellt haben, um diese Oxydtheorie der Knallgaskette zu prüfen. Wir untersuchten die Eigenschaften von verschiedenen edlen und

unedlen Metallen als Sauerstoffelektrode, sowohl in saurer, alkalischer, wie neutraler Lösung. Die Sauerstoffelektroden wurden jeweils gegen entsprechende Wasserstoffelektroden in Säure, Alkali oder einem neutralen Elektrolyten gemessen, deren Konstanz durch Vergleich mit Normalkalomelektroden kontrolliert wurden.

Die Metalle wurden entweder als Bleche (Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Ag, Au, Pt, Pd), als Drahtnetze (Ag, Cu), als Draht (Fe) oder als Metallstücke (Cr, Sb) angewendet. Ferner wurden Kohlenelektroden aus Bogenlichtkohle und solche aus gesägtem Retortengraphit in saurem Elektrolyten gemessen. Peinlichste Sorgfalt wurde auf die Reindarstellung aller in Betracht kommenden Substanzen, wie Sauerstoff, Natronlauge, Wasser usw. verwandt. In bezug auf den Elektrolyten verteilen sich die Metalle wie folgt:

in 0.2 $[H_2SO_4]$: Pt, C_{Bg} , C_{Gr} , Pb, Au, Pd.

in 0.1 $[NaOH]$: Pt, Ag, Ni, Cu, Fe, Cd.

in 0.2 $[Na_2SO_4]$: Fe, Pb, Ni, Cu_{Dr} , Ag, Cu_{Bl} , Cr, Sb, Zn.

Die erhaltenen Zahlenwerte für diese Ketten sind in den am Schlusse dieser Arbeit befindlichen Tabellen zusammengefaßt.

Nicht ohne einige Verwunderung überblickt man zunächst die Zahlenreihen der mitgeteilten Tabellen. (Siehe Tabellen: 1, 2, 3, 4, 5, 6.) Man sieht in denselben zahlreiche Ketten angeführt, jede dadurch charakterisiert, daß in ihr der Vorgang der Bildung von Wasser aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff elektromotorisch wirksam ist. Aber während man erwartet, diesen Vorgang jedesmal mit derselben E.M.K. wirksam zu sehen, erweisen sich die verschiedenen Ketten verschieden und es scheint, als wären die wiedergegebenen Zahlenreihen mit unserer Gewohnheit, die E.M.K. einer Kette als die Änderung der freien Energie des stromliefernden Prozesses zu betrachten, unvereinbar. Außerdem zeigen die meisten dieser Ketten Veränderungen in der Zeit, aber alle stellen sich nach und nach auf einen dem betreffenden System eigentümlichen Endwert ein.

Am wenigsten charakteristisch sind die äußeren Merkmale bei den Ketten mit Schwefelsäure. (Siehe Tabellen: 1, 2.) Hier zeigt von den beiden Kohleelektroden die porösere Retortenkohle konstant eine höhere E.M.K. als die kompakte Bogenlichtkohle. Die E.M.K. der Gold- sowie der Palladiumelektroden steigt langsam an bei gewöhnlicher Temperatur; bei 30° sinken die Werte unter den Anfangswert. Das Verhalten der Bleielektroden weicht gegenüber den anderen Elektroden wesentlich ab. An der Bleielektrode Nr. 4 liefs

sich zuerst ein Strom in der Richtung vom Blei zum Wasserstoff feststellen, der Sauerstoff wird dann von der Elektrode langsam sichtbar absorbiert, während sich gleichzeitig auf dem Bleiblech ein weißer Belag zeigt. Bei der Elektrode Nr. 5 wiesen erst die letzten Beobachtungen bei 30° einen Strom von Blei zum Wasserstoff auf.

Sehr viel charakteristischer liegen die Verhältnisse bei den Ketten mit alkalischem Elektrolyten. (Siehe Tabellen: 3, 4.) Hier treten die Erscheinungen der Oxydation der Elektroden teilweise direkt sichtbar auf. Die Silberelektrode hatte sich grau gefärbt, was auf eine deutliche Veränderung durch den Sauerstoff schließen liefs. Die Nickel und Eisenelektroden waren blank geblieben, aber die Kupfer- und Kadmiumelektroden hatten sich deutlich mit einer Schicht von Oxyd überzogen. Die Farbe des Überzuges auf der Kadmiumelektrode wurde bei 30° heller, wobei gleichzeitig ein Sinken der E.M.K. stattfand. Etwas gesunken sind bei 30° auch die Potentiale der Pt-, Ni- und Fe-Elektroden, während sich die Cu-Elektrode nahezu auf gleicher Höhe hielt.

Auch bei den neutralen Ketten (siehe Tabellen: 5, 6) liefert der Augenschein Beweise, daß viele Elektroden primär durch den dasselbst vorhandenen Sauerstoff oxydiert werden. So zeigte sich an der Eisenelektrode bald nach dem Füllen schon eine Bildung von Ferrohydroxyd, das man alsdann zum größten Teil in Ferrihydroxyd übergehen sah. Ebenso entstand an der Bleielektrode ein Belag von Bleihydroxyd, während an den Elektroden aus Nickel, Kupfer, Silber, Chrom keine Veränderung von Auge bemerkbar war. Die Zinkelektrode schied Zinkhydroxyd ab, das sich am Boden der Zelle ansammelte und lieferte einen vom Metall zum Wasserstoff fließenden Strom. Das Zinkhydroxyd scheint nicht imstande zu sein, die Stromrichtung in diesem Element vom Wasserstoff zum Zink leiten zu können. Bei 30° wiesen nur die beiden Kupferelektroden und die Eisenelektrode ein erhebliches Geringerwerden der E.M.K. auf, die Werte der anderen Elektroden änderten sich wenig, auch sind die Schwankungen bei den einzelnen neutralen Ketten geringer als bei den sauren und alkalischen.

Nach diesen Versuchen ist es in höchstem Maße wahrscheinlich, daß die Ausbildung der E.M.K. an einer Sauerstoffelektrode durch die Bildung eines Oxyds bedingt ist.

Die E.M.K., auf die sich die betreffende Sauerstoffelektrode nach längerer Zeit einstellt, muß nach dieser Ansicht derjenigen

gleich sein, welche das betreffende Oxyd für sich allein besitzt. In der Tat läßt sich ein solcher Nachweis für die meisten der hier behandelten Ketten führen, so daß die Oxydtheorie der Knallgaskette sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Zunächst sprachen schon einige Versuche für diese Auffassung, welche noch an den sauren Ketten selbst vorgenommen worden waren. (Siehe Tabelle 7.) Um zu versuchen, ob sich bei den sauren Elektroden irgend etwas elektromotorisch Wirksames im Laufe der langen Zeit, während welcher sie beobachtet worden waren, fixiert hatte, wurde der Sauerstoff aus diesen Zellen entfernt. Hierbei wurden die Zellen gleichzeitig mit neuem Elektrolyten ganz ausgefüllt, so daß ein Gasraum in denselben überhaupt nicht mehr vorhanden war. Die Zellen blieben dann zwei Tage lang sich selbst überlassen, dann wurde deren E.M.K. bestimmt. Die Zellen mit Platin, Palladium und Gold waren außerdem im Wasserbade auf 80° erhitzt worden.

Die Werte der E.M.K. an den Platin- und Palladiumelektroden sind bei diesen Operationen erheblich niedriger geworden, als die vorher bei 30° gefundenen, während die E.M.K. der Goldelektrode nach dem Erhitzen langsam anstieg. Die beiden gleich behandelten Bleielektroden Nr. 4 und 5 hatten sich schließlich auf das gleiche Potential eingestellt.

Eine weitere interessante Beobachtung, welche ebenfalls einen Beitrag zur Oxydtheorie der Knallgaskette liefert, wurde bei der Sauerstoff-Platinelektrode mit saurem Elektrolyten gemacht. Mit der Sauerstoff-Platinelektrode wurden, wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, entgegen den Beobachtungen von R. LORENZ und V. CZEPINSKI, BOSE und WILSMORE, die in der Einleitung erwähnten hohen Werte der E.M.K. (1.17 Volt) nicht erreicht, trotzdem die Ketten lange Zeit hindurch gemessen wurden. Wir vermuteten nun, daß dies entweder auf einer alten Wasserstoff-superoxydpolarisation beruhen konnte, die trotz der auf die Reinigung der Elektrode verwendeten Sorgfalt sich nicht hatte entfernen lassen, oder aber, daß die alte mit Säuren mehrfach gewaschene Platinierung nicht mehr so leicht oxydierbar war, wie die frische. Um dies zu prüfen, wurde noch eine gleiche Kette gemessen, deren Platinelektroden jedoch sorgfältig frisch platinirt worden waren. (Siehe Tabelle 8.)

Es ergab sich, daß die höheren Werte der E.M.K. der Knallgaskette nunmehr an den frisch platinirten Sauerstoffelektroden erhalten wurden.

Alle diese Beobachtungen sprechen für die Oxydtheorie der Knallgaskette, mindestens in dem Sinne, daß die Bildung von Oxyden mit potential-bestimmend wirkt. In den folgenden Versuchen wird eine Prüfung der Oxydtheorie der Knallgaskette in dem Sinne ausgeführt, daß festgestellt wird, welchen Einfluß Oxyde auf die E.M.K. der Knallgaskette überhaupt ausüben können. Zu diesem Zwecke wurde die E.M.K. von Oxyden bestimmt unter Verhältnissen, welche denen obiger Ketten entsprechen. Sie wurden gegen eine Wasserstoffelektrode sowohl in saurem, alkalischem oder neutralem Elektrolyten gemessen.

Die oben gemessenen Blei-Sauerstoffketten zeigen je nach der Vorgeschichte der Elektrode und nach der Temperatur zur Zeit der Messung stark divergierende Werte, dieselben lassen sich jedoch größtenteils mit den für die Bleiverbindungen (siehe Tabelle 9) gefundenen Zahlen identifizieren. Eine entsprechende Zusammenstellung befindet sich in Tabelle 9.

Wie ferner aus Tabelle 10 und 11 ersichtlich stimmen die E.M.K. der Cd-, Cu-, Ag-, Fe- und Ni-Elektroden in Sauerstoff mit den Werten der betreffenden Oxyde sowohl in Alkali, wie in neutraler Lösung ziemlich gut überein. Für Cu, Cd und Ag liefs sich dies im voraus erwarten, weil in den Ketten eine sichtbare Bildung von Oxyd eingetreten war. Die Oxydtheorie der Knallgaskette bewährt sich aber auch bei Fe und Ni, obwohl diese Elektroden auch nach fünfmonatlicher Beobachtung anscheinend völlig blank geblieben waren.

Von ganz besonderem Interesse sind die Messungen über die Platinoxyde. Dieselben wurden nach L. WÖHLER dargestellt. Die Resultate sind in den Tabellen 12 und 13 niedergelegt.

Keiner der erhaltenen Werte für die E.M.K.-Kraft der Platinoxyde reicht an den experimentell bestimmten höchsten Wert der E.M.K. der Knallgaskette (1.17 Volt) heran. Hingegen genügt das Potential des wasserhaltigen Platindioxyds zur Erklärung des früher angenommenen Wertes der Knallgaskette (1.08 Volt) den man erhält, wenn (wie oben gezeigt) die Platinierung der Elektroden gealtert ist. Für die Vorgänge an der frischen Platinierung können die hier gemessenen Platinoxyde jedoch nicht zur Erklärung dienen. Es wäre hierzu erforderlich, die Existenz eines noch höheren Platinoxyds anzunehmen. Diese Annahme, an sich nicht unwahrscheinlich, wird jedoch weiterer experimenteller Stützen bedürfen.

Zusammenfassung der Resultate.

Beobachtungen über die Veränderung des Potentials von Sauerstoff in sauren, alkalischen und neutralen Elektrolyten unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen edlen und unedlen Metallen (gemessen gegen Wasserstoff) ergeben, daß in allen untersuchten Fällen ein lokal verlaufender Autoxydationsvorgang stattfindet. Ein bestimmtes Oxyd wird schliesslich als Endprodukt ausgebildet, dessen Potential während seiner Bildung auf die E.M.K. der Elektrode mitbestimmend, nach derselben alleinbestimmend wirkt. (Oxydtheorie der Knallgaskette.) Die Oxydtheorie der Knallgaskette ist vorläufig nur imstande den Wert 1.08, nicht aber die höheren Werte der Knallgaskette zu erklären.

— —

Anhang. Tabellen.

Tabelle 1.

Saure Knallgasketten.

Elektroden in n./1 H₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	<i>t</i> °	H ₂ —Pt gegen Norm.-El.	Sauerstoff-El. gegen H ₂ -Elektrode				
			1 Pt	2 C _{Bg}	3 C _{Gr}	4 Pb	5 Pb
1905			Volt				
5. Mai	18	0.322	1.074	0.689	0.705	0.079	
6. „	18	0.318	1.080	0.689	0.699	0.083	
8. „	17	0.319	1.089	0.688	0.699	0.020	
9. „	17	0.319	1.090	0.693	0.700	0.050	
10. „	17	0.319	1.083	0.696	0.706	0.041	
11. „	18	0.318	1.083	0.690	0.704	0.160	0.096
12. „	17	0.319	1.084	0.690	0.710	0.091	0.092
13. „	16	0.319	1.086	0.693	0.706	0.214	0.012
15. „	17	0.319	1.081	0.690	0.706	0.199	0.037
16. „	17	0.320	1.079	0.690	0.702	0.187	0.026
17. „	18	0.320	1.080	0.690	0.702	0.140	0.032
18. „	17	0.319	1.079	0.690	0.702	0.140	0.033
19. „	17	0.319	1.077	0.691	0.701	0.113	0.042
20. „	16	0.319	1.076	0.690	0.701	0.079	0.040
22. „	15	0.319	1.070	0.689	0.704	0.181	0.051
23. „	15	0.319	1.070	0.689	0.703	0.143	0.057
24. „	15	0.320	1.074	0.691	0.705	0.107	0.060
25. „	17	0.320	1.074	0.689	0.701	0.087	0.058

	<i>t</i> °	H ₂ -Pt geg. Norm.-El.	1	2	3	4	5	17	19	20
			Pt	C _{Bg}	C _{Gr}	Pb	Pb	Pb	Au	Pd
1905			Volt							
26. Mai	16	0.319	1.070	0.689	0.703	0.072	0.101	0.094		
27. „	17	0.318	1.072	0.690	0.703	0.052	0.095	0.153		
29. „	18	0.318	1.069	0.690	0.710	0.041	0.085	0.114		
30. „	19	0.319	1.069	0.692	0.714	0.041	0.091	0.239		
31. „	19	0.319	1.065	0.692	0.712	0.048	0.097	0.196		
2. Juni	19	0.318	1.071	0.691	0.712	0.047	0.080	0.217		
3. „	20	0.319	1.070	0.691	0.713	0.044	0.076	0.230		
5. „	20	0.318	1.078	0.693	0.713	0.047	0.079	0.245		
6. „	18	0.318	1.081	0.692	0.712	0.031	0.072	0.223	0.709	0.812
7. „	17	0.319	1.085	0.693	0.713	0.028	0.070	0.244	0.709	0.830
8. „	19	0.318	1.083	0.692	0.714	0.079	0.081	0.258	0.720	0.834
9. „	18	0.317	1.084	0.692	0.713	0.081	0.084	0.277	0.730	0.836
14. „	18	0.315	1.087	0.691	0.711	0.131	0.088	0.283	0.730	0.833
15. „	18	0.315	1.087	0.691	0.713	0.157	0.089	0.286	0.730	0.831

Mittelwerte:

t°	17.3	17.3	17.3	17.3	17.4	17.5	18.5	18.1	18.1
Volt	0.8186	1.077	0.691	0.707	0.086	0.067	0.231	0.720	0.828

In der Bleielektrode Nr. 4 war der Sauerstoff zum größten Teil absorbiert worden; die Zelle wurde deswegen am 8. Juni wieder mit Gas versehen, was ein rasches Ansteigen der E.M.K. zur Folge hatte.

Tabelle 2.

Saure Knallgasketten.

Elektroden in n./1 H_2SO_4 bei 30° .

t°	H_2 -Pt geg. N. El.	1 Pt	2 C _{Bg}	4 Pb	5 Pb	17 Pb	19 Au	20 Pd	
1905	30	Volt							
16. Juni	30	0.815	1.071	0.702	0.057	0.081	0.273	0.723	0.825
17. "	30	0.814	1.071	0.701	0.220	0.061	0.289	0.724	0.825
19. "	30	0.810	1.070	0.697	0.214	0.089	0.277	0.715	0.826
20. "	30	0.809	1.061	0.654	0.126	0.010	0.276	0.711	0.824
21. "	30	0.809	1.061	0.647	0.140	-0.001	0.298	0.694	0.826
23. "	30	0.809	1.060	0.662	0.190	-0.277	0.283	0.655	0.818
24. "	30	0.809	1.086	0.667	0.197	-0.288	0.319	0.667	0.823
26. "	30	0.809	1.022	0.673	0.189	-0.281	0.340	0.670	0.810
27. "	30	0.809	1.013	0.675	0.192	-0.290	0.344	0.682	0.813
28. "	30	0.809	1.003	0.671	0.225	-0.290	0.350	0.687	0.825
29. "	30	0.807	1.001	0.673	0.227	-0.286	0.355	0.696	0.829
30. "	30	0.807	1.005	0.672	0.247	-0.285	0.356	0.688	0.829

Mittelwerte:

Volt	0.809	1.0395	0.675	0.181	-0.201	0.313	0.692	0.823
------	-------	--------	-------	-------	--------	-------	-------	-------

Tabelle 3.

Alkalische Knallgasketten.

Elektroden in n./1 NaOH bei Zimmertemperatur.

t°		H ₂ -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
1905			Volt					
12. Mai	17	1.099	1.317	1.167	0.964	0.770		
13. "	16	1.079	1.164	1.149	0.952	0.748		
15. "	17	1.081	1.061	1.151	0.958	0.746		
16. "	17	1.081	1.057	1.151	0.969	0.745		
17. "	18	1.077	1.045	1.151	0.961	0.745		
18. "	17	1.077	1.044	1.150	0.957	0.746	0.877	0.438
19. "	17	1.079	1.019	1.150	0.955	0.748	0.879	0.429

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Alkalische Knallgaskette.

Elektroden in n./1 NaOH bei Zimmertemperatur.

t°		H ₂ -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
1905		Volt						
20. Mai	16	1.078	1.018	1.152	0.953	0.745	0.887	0.437
22. „	15	1.078	0.995	1.151	0.951	0.750	0.899	0.455
23. „	15	1.078	0.995	1.150	0.946	0.750	0.900	0.451
24. „	15	1.078	0.995	1.151	0.945	0.755	0.903	0.435
25. „	17	1.076	0.991	1.148	0.943	0.751	0.900	0.415
26. „	16	1.078	0.983	1.150	0.945	0.752	0.899	0.416
27. „	17	1.077	0.985	1.150	0.947	0.752	0.900	0.416
29. „	18	1.078	0.980	1.150	0.946	0.752	0.890	0.405
30. „	19	1.080	0.981	1.150	0.943	0.754	0.890	0.392
31. „	19	1.080	0.981	1.150	0.939	0.752	0.889	0.390
2. Juni	19	1.080	0.981	1.151	0.940	0.753	0.887	0.403
3. „	19	1.081	0.985	1.150	0.942	0.752	0.893	0.399
5. „	20	1.082	0.981	1.151	0.943	0.753	0.887	0.401
6. „	20	1.081	0.983	1.150	0.936	0.753	0.887	0.399
7. „	17	1.082	0.985	1.151	0.938	0.753	0.887	0.400
8. „	19	1.084	0.985	1.154	0.935	0.757	0.889	0.417
9. „	17	1.083	0.983	1.152	0.936	0.754	0.887	0.412
14. „	18	1.081	0.984	1.152	0.943	0.757	0.874	0.411
15. „	18	1.083	0.984	1.152	0.944	0.755	0.868	0.399
16. „	20	1.083	0.985	1.151	0.946	0.753	0.850	0.400
17. „	20	1.083	0.985	1.152	0.945	0.754	0.835	0.390
19. „	20	1.080	1.028	1.151	0.941	0.752	0.839	0.399
20. „	19	1.080	1.021	1.150	0.939	0.750	0.843	0.419
21. „	20	1.079	1.003	1.151	0.940	0.750	0.853	0.406
23. „	20	1.081	0.989	1.151	0.943	0.751	0.852	0.408
24. „	19	1.080	0.993	1.147	0.940	0.752	0.851	0.413
26. „	20	1.079	0.996	1.140	0.931	0.755	0.848	0.419
27. „	20	1.080	0.991	1.138	0.929	0.751	0.842	0.418
28. „	20	1.080	0.990	1.137	0.929	0.746	0.830	0.401
29. „	20	1.082	0.991	1.136	0.929	0.748	0.838	0.385
30. „	20	1.082	0.984	1.137	0.929	0.742	0.829	0.385

Mittelwerte:

t°	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.4	18.4
Volt	1.080	1.0146	1.149	0.944	0.751	0.872	0.411

Tabelle 4.

Alkalische Knallgasketten.

Elektroden in n/1 NaOH bei 80°.

	t °	H ₂ -Pt gegen Norm.-El.	7 Pt	8 Ag	9 Ni	10 Cu	11 Fe	12 Cd
1905					Volt			
4. Juli	30	1.087	0.996	1.111	0.933	0.743	0.880	0.844
5. "	30	1.081	0.981	1.075	0.926	0.737	0.794	0.836
6. "	30	1.083	0.981	1.058	0.919	0.738	0.791	0.856
7. "	30	1.079	0.978	1.011	0.914	0.736	0.792	0.858
8. "	30	1.082	0.978	0.983	0.910	0.738	0.791	0.842
10. "	30	1.081	0.975	0.945	0.907	0.737	0.790	0.804
11. "	30	1.081	0.979	0.932	0.905	0.738	0.788	0.802
12. "	30	1.083	0.984	0.938	0.900	0.742	0.762	0.800
13. "	30	1.081	0.983	0.937	0.897	0.740	0.759	0.299
14. "	30	1.078	0.982	0.936	0.891	0.738	0.754	0.298
15. "	30	1.080	0.984	0.936	0.889	0.740	0.761	0.271
20. "	30	1.081	0.986	0.934	0.882	0.744	0.784	0.193
Mittelwerte:								
Volt		1.081	0.982	0.983	0.906	0.739	0.783	0.308

Tabelle 5.

Neutrale Knallgasketten.

Elektroden in n/1 Na₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	t "	H ₂ -Pt gegen N.-E.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 Cu _{BI}	23 Cr	24 Sb	25 Zn
1905											
24. Mai	15	0.733	0.074	0.043	0.651	0.721					
25. "	17	0.742	0.075	0.049	0.671	0.727					
26. "	16	0.753	0.073	0.058	0.676	0.737					
27. "	17	0.756	0.075	0.063	0.675	0.742					
29. "	18	0.766	0.089	0.069	0.679	0.748					
30. "	19	0.770	0.096	0.072	0.684	0.750					
31. "	19	0.776	0.109	0.076	0.681	0.754					
2. Juni	19	0.778	0.124	0.080	0.689	0.757					
3. "	19	0.784	0.135	0.088	0.685	0.762					
5. "	20	0.790	0.140	0.095	0.693	0.770					
6. "	20	0.792	0.144	0.097	0.706	0.771					
7. "	17	0.792	0.151	0.101	0.724	0.771	0.924	0.748	0.766	0.498	-0.273
8. "	19	0.794	0.145	0.104	0.731	0.770	0.913	0.743	0.771	0.505	-0.275
9. "	18	0.794	0.146	0.106	0.740	0.770	0.891	0.743	0.769	0.594	-0.312
14. "	18	0.801	0.148	0.119	0.747	0.770	0.895	0.748	0.767	0.539	-0.313
15. "	18	0.801	0.149	0.121	0.748	0.771	0.889	0.749	0.781		-0.307
16. "	20	0.803	0.156	0.125	0.747	0.770	0.889	0.749	0.786		-0.323
17. "	20	0.803	0.151	0.121	0.746	0.773	0.889	0.748	0.788		-0.318
19. "	20	0.806	0.125	0.124	0.741	0.774	0.888	0.750	0.789		-0.325
20. "	19	0.806	0.006	0.130	0.730	0.778	0.886	0.766	0.793		-0.331
21. "	20	0.803	0.078	0.126	0.732	0.779	0.889	0.780	0.794		-0.329

Tabelle 5 (Fortsetzung).
Neutrale Knallgasketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ bei Zimmertemperatur.

	t°	H ₂ -Pt gegen N.-E.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 CuBl	23 Cr	24 Sb	25 Zn
1905			Volt								
23. Juni	20	0.808	0.037	0.131	0.744	0.783	0.884	0.779	0.793		-0.321
24. "	19	0.809	0.041	0.129	0.750	0.784	0.887	0.781	0.792		-0.315
26. "	20	0.809	0.053	0.124	0.781	0.780	0.888	0.780	0.784		-0.300
27. "	20	0.813	0.050	0.129	0.759	0.780	0.890	0.776	0.788		-0.311
28. "	20	0.813	0.049	0.130	0.764	0.782	0.890	0.771	0.787		-0.316
29. "	20	0.816	0.052	0.131	0.771	0.775	0.892	0.766	0.785		-0.322
30. "	20	0.819	0.052	0.126	0.771	0.774	0.891	0.764	0.781		-0.319
Mittelwerte:											
t°	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	19.2	19.2	19.2	17.7	19.2	
Volt	0.791	0.101	0.102	0.721	0.765	0.893	0.761	0.783	0.519	-0.312	

Tabelle 6.
Neutrale Knallgasketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ bei 30°.

		H ₂ -Pt gegen N.-El.	13 Fe	14 Pb	15 Ni	16 Cu	21 Ag	22 CuBl	23 Cr	25 Zn
1905			Volt							
4. Juli		0.824	0.023	0.135	0.764	0.779	0.884	0.763	0.739	-0.318
5. "		0.824	0.007	0.138	0.766	0.778	0.881	0.765	0.741	-0.313
6. "		0.822	0.001	0.141	0.765	0.760	0.878	0.760	0.738	-0.312
7. "		0.820	0.001	0.143	0.765	0.757	0.877	0.753	0.736	-0.317
8. "		0.821	0.008	0.142	0.768	0.761	0.877	0.758	0.733	-0.315
10. "		0.821	0.003	0.143	0.801	0.766	0.875	0.760	0.723	-0.306
11. "		0.821	-0.004	0.145	0.794	0.741	0.873	0.695	0.729	-0.303
12. "		0.822	-0.012	0.148	0.777	0.657	0.867	0.668	0.732	-0.305
13. "		0.823	-0.013	0.153	0.780	0.653	0.863	0.667	0.731	-0.304
14. "		0.823	-0.015	0.155	0.786	0.649	0.869	0.663	0.730	-0.306
Mittelwerte:										
Volt	0.822	0.0002	0.144	0.778	0.733	0.875	0.725	0.734	-0.310	

Tabelle 7.
Saure Knallgasketten.
Elektroden in n./1 H₂SO₄ ohne Sauerstoff.

	t°	H ₂ -Pt gegen N.-E.	1 Pt	2 C _{Bg.}	4 Pb	5 Pb	17 Pb	19 Au	20 Pd
1905			Volt						
6. Juli	22	0.314	0.939	0.676	0.013	-0.286	0.192	0.565	0.797
10. "	22	0.313	0.923	0.764	-0.285	-0.285	0.131	0.639	0.781
19. "	22	0.308	0.912	0.665	-0.285	-0.285	0.006	0.685	0.773

Tabelle 8.

Knallgaskette mit neuer Platinierung.

Elektroden in n./1 H_2SO_4 .

	t	H_2 -Pt gegen Norm.-El.	H_2 gegen O_2 El.	
4. Nov. 1905	20	0.308	0.984	Volt (ohne Sauerstoff)
6. " "	20	0.308	1.024	" sofort nach d. Füllen mit O
7. " "	20	0.309	1.061	"
8. " "	20	0.309	1.063	"
9. " "	20	0.308	1.072	"
				um dann stetig anzusteigen auf:
1. Dez. "	20	0.311	1.119	Volt
2. " "	20	0.310	1.119	"
4. " "	20	0.311	1.121	"
5. " "	20	0.311	1.122	"
6. " "	20	0.310	1.122	" womit CZEPINSKIS Maxi- malwert v. 1.120 noch etwas überschritten wurde.

Tabelle 9.

Bleiverbindungen in Schwefelsäure.

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	PbO	Pb(OH)_2	PbSO_4	PbSO_4
0.310	0.379	0.324	-0.284	-0.287
0.809	0.983	0.345	+0.165	-0.017
0.310	0.370	0.341		
0.310	0.344	0.338		

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	Pb_2O	Pb
0.311	0.012	-0.267
0.311	0.011	-0.253

Mittelwerte zusammen mit den Mittelwerten der
entsprechenden Sauerstoffelektrode.

Bleielektrode 17 bei 30°	0.356	El. 17 Anfangswert	-0.233
PbO	0.369	Pb	-0.260

Elektrode 4 u. 5 ohne O	-0.285	El. 17 ohne O	0.006
PbSO_4	-0.285	Pb_2O	0.012

Tabelle 10.

Oxydketten.

Elektroden in n./1 NaOH als Elektrolyt.

H ₂ -Pt gegen N.-El.	HgO rot	HgO gelb	CdO	CuO	Ag ₂ O	Fe(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Cu ₂ O	Cd(OH) ₂	Ni(OH) ₂
Volt										
1.091	0.939	0.937	0.221	0.704	1.203	0.831	0.889	0.905	0.038	0.734
1.089	0.937	0.937	0.223	0.701	1.175	0.859	0.913	0.911	0.040	0.780
1.084	0.935	0.937	0.222	0.743	1.171	0.861	0.923	0.924	0.028	0.882
1.080	0.933	0.937	0.281	0.748	1.180	0.860	0.935	0.928	0.120	0.797
1.079	0.932	0.936	0.327	0.756	1.178	0.859	0.942	0.934	0.076	0.841
1.079	0.933	0.937	0.381	0.763	1.181	0.861	0.944	0.932	0.062	0.855

Mittelwerte zusammen mit den Mittelwerten der entsprechenden
Sauerstoffelektroden.

1.084	0.935	0.937	0.276	0.736	1.181	0.855	0.924	0.922	0.061	0.806
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Cd	Cu	Ag	Fe	Ni
0.411	0.751	1.149	0.872	0.944
0.308	0.739	0.983	0.783	0.906

Volt bei Zimmertemp.
bei 30°

Tabelle 11.

Oxydketten.

Elektroden in n./1 Na₂SO₄ als Elektrolyt.

H ₂ -Pt geg. N.-E.	Fe(OH) ₃	Ni(OH) ₂	CdO	Ni(OH) ₂	Ag ₂ O	Cu ₂ O	PbO	CuO	PbSO ₄	Zn(OH) ₂
Volt										
0.806	0.120	0.613	0.055	0.719	1.092	0.725	0.355	0.698	0.274	-0.309
0.806	0.072	0.623	0.063	0.762	1.122	0.698	0.276	0.714	0.217	-0.314
0.805	0.081	0.642	0.060	0.759	1.106	0.713	0.318	0.720	0.203	-0.318
0.803	0.094	0.725	0.061	0.777	1.088	0.725	0.311	0.733	0.224	-0.298
0.802	0.101	0.743	0.083	0.781	1.106	0.758	0.319	0.732	0.219	-0.304
0.800	0.105	0.717	0.092	0.781	1.119	0.734	0.297	0.732	0.201	-0.301

Mittelwerte zusammen mit den entsprechenden Mittelwerten der
Sauerstoffelektroden.

0.804	0.112	0.677	0.069	0.763	1.105	0.725	0.313	0.721	0.223	-0.307
	Fe	Ni		Ni	Ag			Cu		Zn
	0.101	0.721		0.721	(0.893)			0.765		-0.312

Tabelle 12.
Platinoxide.
Elektroden in n./1 H_2SO_4 .

H_2 -Pt gegen Norm.-El.	$\text{PtO}_2 + \text{aq}$	$\text{PtO} + \text{aq}$	Pt plat	Pt moor	H_2 -Pt gegen Norm.-El.
Volt					
0.317	0.066	0.867	0.998	0.994	0.312
0.319	1.025	0.909	1.017	0.986	0.312
0.319	1.042	0.901	1.019	0.973	0.312
0.319	1.035	0.901	1.014	0.971	0.311
Mittelwerte: Elektrolyt n./1 H_2SO_4 .					
0.318	1.017	0.894	1.012	0.987	0.312

Tabelle 13.
Platinoxide.
Elektroden in n./1 NaOH aq .

H_2 -Pt gegen N.-E.	$\text{PtO}_2 + \text{aq}$	$\text{PtO} + \text{aq}$	Pt plat
Volt			
1.079	1.101	0.949	0.901
1.075	1.098	0.949	0.917
Mittelwerte:			
1.077	1.100	0.949	0.909

Zürich, Laboratorium für physik. Chemie u. Elektrochemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1906.

Molekulargrößen einiger anorganischer Körper.

Von

ERNST BECKMANN.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Leipzig nach Versuchen mit PETER GREIB.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Versuche mit Aluminium in siedendem und gefrierendem Brom.

Vor nicht langer Zeit sind von mir Bestimmungen des Aluminiums in siedendem Brom mitgeteilt¹ worden, welche für Aluminiumbromid die Formel Al_2Br_6 ergaben. Eine Wiederholung der Bestimmungen hat das Ergebnis bestätigt.

Aluminium in siedendem Brom. $K = 52$, $\text{Al}_2\text{Br}_6 = 534$.

	Brom	Al	Aluminium- bromid	Brom korr.	Aluminium- bromid in 100g Brom	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g	g	g		
I.	39.36	0.0731	0.7231	38.71	1.86	0.177	548
II.	40.98	0.0670	0.6625	40.32	1.64	0.165	511
III.	40.98	0.1660	1.6415	39.32	4.17	0.400	521

Da Brom auch zum Erstarren gebracht werden kann, erschien es wünschenswert, eine Kontrolle auf kryoskopischem Wege zu erhalten. Die molekulare Erniedrigung K ergibt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel $\frac{0.02 T^2}{w} = 96.93$, wobei die Schmelzwärme $w = 16.185$ cal. nach REGNAULT angenommen ist. Die folgende Prüfung dieser Konstanten durch Gefrierversuche mit Tetra-brommethan ergab eine gute Übereinstimmung.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 861.

Tetrabrommethan in Brom. $\text{CBr}_4 = 332$.

	Brom g	CBr_4 g	CBr_4 in 100 g Brom g	Erniedrigung	Konstante	Mittel
I.	37.61	0.1804	0.48	0.141	97.5	97.1
I.	37.61	0.5836	1.42	0.416	97.8	
I.	37.61	0.9836	2.62	0.759	96.2	

Zu den Gefrierversuchen in Brom ist noch das Folgende zu bemerken: Als Rührer diente ein unten geschlossenes Silberröhrchen Fig. 1, *B*, welches oben aufgesägt und an einen stark versilberten Eisenring *A* geklemmt war. Zum Kühlen wurde niedrig siedender Petroleumäther angewendet, welcher mittels trockener Luft unter den Gefrierpunkt des Broms (-7.32°C) abgekühlt war. Das Aluminium ist in derselben Weise eingeführt worden, wie bei den Siedeversuchen (a. a. O). Aus den folgenden Zahlen ergibt sich für Aluminiumbromid in Übereinstimmung mit den Siedeversuchen die Formel Al_2Br_6 .



Fig. 1.
Rührer für
Brom.

Aluminium in gefrierendem Brom. $K = 97.1$.

	Brom g	Al g	Aluminium- bromid g	Brom korr. g	Aluminium- bromid in 100 g Brom g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.
I.	42.82	0.0578	0.5718	41.81	1.37	0.260	505
II.	59.14	0.0712	0.7041	58.51	1.20	0.220	525
III.	86.34	0.0828	0.7447	85.68	2.09	0.372	585

2. Versuche mit Schwefel in gefrierendem Brom.

BALARD¹ hat zuerst gezeigt, daß sich Schwefel mit Brom entsprechend der Formel S_2Br_2 vereinigen kann. Die geringe Beständigkeit der Substanz ließ ROSE² bezweifeln, daß es sich hier um einheitliche Substanz handele, während MUIR³ die Einheitlichkeit bestätigte.

¹ *Ann. chim. phys.* 32 (1826), 337.

² *Pogg. Ann.* 27 (1838), 211.

³ *Journ. chem. Soc.* [2] 13 (1875), 845.

Eine weitere Verbindung von der Zusammensetzung SBr_4 , welche MICHAELIS¹ bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf Phosphortrichlorid und Brom erhalten zu haben meinte, wurde von O. RUFF und G. WINTERFELD² nicht bestätigt. Nach ihren Versuchen ist anzunehmen, daß bromreichere Verbindungen, SBr_2 oder SBr_4 , nicht existieren.

Durch die nachfolgenden Bestimmungen von Schwefel in gefrierendem Brom wird gezeigt, daß es in diesem nur zur Aufspaltung des Schwefelmoleküls bis zu Doppelatomen kommt und in der entstehenden Schwefelbromverbindung jedenfalls Moleküle vorliegen, deren jedes 2 Atome Schwefel enthält. Da nun nach den Versuchen von O. RUFF und G. WINTERFELD auf 2 Atome Schwefel nicht mehr als 2 Atome Brom addiert werden, ist wohl anzunehmen, daß sich Schwefel unter Bildung von Schwefelbromür = S_2Br_2 in Brom auflöst und Verbindungen von der Formel SBr_2 oder SBr_4 nicht zustande kommen. Die Auflösung des Schwefels in Brom geht ohne erhebliche Wärmeentwicklung vonstatten, so daß hier besondere Vorsichtsmaßregeln unnötig sind.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefel in Brom. $\text{S}_2 = 64$; $\text{S}_2\text{Br}_2 = 224.4$.

	Brom	Schwefel	Schwefel in 100 g Brom	Erniedrigung	Gef. Molekulargewicht berechnet auf Schwefel	berechnet auf S_2Br_2
	g	g	g			
I.	40.76	0.1394	0.34	0.630	52.5	200.5
I.	40.76	0.3741	0.92	1.552	60.4	246.2
II.	46.73	0.1634	0.35	0.528	62.8	250.8
II.	46.73	0.4886	1.05	1.584	62.5	263.2

Diese Auffassung wird bestätigt durch folgende Bestimmungen von Schwefelchlorür in gefrierendem Brom, welche, wie erwartet, zu der Formel S_2Cl_2 geführt haben.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefelchlorür in Brom. $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 134.9$.

	Brom	S_2Cl_2	S_2Cl_2 in 100 g Brom	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g		
I.	46.62	0.2442	0.52	0.384	131
I.	46.62	0.6150	1.32	0.992	125
I.	46.62	1.0808	2.31	1.749	129

¹ *Jenaer Zeitschrift* 6 (1871), 297.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2437.

Der Absicht, auch Selen und Tellur zu analogen Versuchen heranzuziehen, stellte sich die Unlöslichkeit dieser Elemente sowie auch von Selenchlorür und Selenchlorid in Brom entgegen.

3. Versuche in flüssigem Chlor.

Das Chlor ist zuerst von FARADAY verflüssigt worden. Erst neuerdings studierten KNIETSCH¹, LANGE² sowie DRUGMAN und RAMSAY³ dessen physikalische Eigenschaften näher. Über das Leitungsvermögen des Chlors liegen zur Zeit noch keine Angaben vor.

Element	Reaktion und Löslichkeit
Schwefel	löst sich in Form rhombischer Kristalle nur sehr langsam, ist dagegen schnell löslich in Form von Schwefelmilch.
Selen	} unlöslich.
Tellur	
Jod	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Phosphor (rot)	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Arsen	reagiert unter Funkensprühen, Produkt löslich.
Antimon	verbrennt mit blendend weißer Flamme, Produkt unlöslich.
Zinn	reagiert lebhaft, Produkt löslich.
Wismut	reagiert schwach.
Aluminium	reagiert, aber Produkt unlöslich.
Zink	} reagieren nicht.
Magnesium	

Als unlöslich erwiesen sich die Chloride von Natrium, Kalium, Aluminium, Kadmium, Antimon, die Chlorüre von Zinn und Kupfer.

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid, Antimontrijodid und Zinntetrajodid entstanden unlösliche Reaktionsprodukte. Phosphoroxychlorid und Schwefelchlorür mischten sich ohne sichtbare Reaktion. Selenchlorür reagierte lebhaft und lieferte gelbliche Kristalle, die sich nicht lösten und wahrscheinlich aus Selen-tetrajodid bestanden. Flüssiges Chlor vermag hiernach mit vielen Substanzen zu reagieren, vermag aber nur wenige zu lösen.

Bei den zurzeit noch schwebenden Diskussionen über die Chlorverbindungen des Schwefels bot die Bestimmung von Schwefel sowie seiner Chlorverbindungen in flüssigem Chlor ganz besonderes Interesse.

¹ Ann. 259 (1890), 100; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 592.

² Zeitschr. angew. Chem. 1900, 683.

³ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1228; Chem. Centr. II, 1900 1145.

Apparat und Versuchsanordnung.

Die Konstruktion des Apparates geht im wesentlichen aus der beifolgenden Abbildung (Fig. 2) hervor.

Das in einem Luftmantel befestigte Siederohr ist für elektrische Heizung vermittelst Platinspirale (Widerstand $\frac{2}{3}$ Ohm) eingerichtet und trägt oben das Rückflußrohr *D* mit einem DEWARschen Gefäße, sowie einen Tubus zum Einwerfen der Substanz.

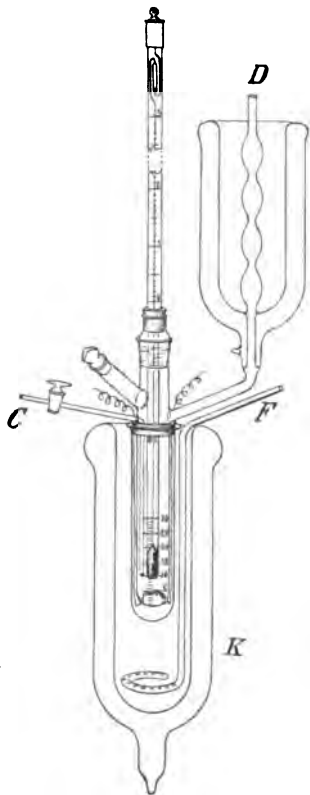


Fig. 2. Siedeapparat für flüssiges Chlor. $\frac{1}{6}$ wirkl. Gröfse.

Das Beschicken des Siederohres mit Chlor geschieht durch Einleiten gasförmigen Chlors durch die Kapillare *C* unter Abkühlung vermittelst Petroleumäthers, welcher sich in dem DEWARschen Gefäße *K* befindet und durch Einblasen flüssiger Luft auf -40° (Toluolthermometer) gehalten wird. Das Kühlrohr *D* hält man durch eine Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gleichzeitig auf -50 bis 60° (Toluolthermometer). Das Rohr *F* dient dazu, um während des Siedeversuches den Petroleumäther mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom durchzurühren.

Nach Verflüssigung einer genügenden Menge Chlor im Siederohr wird die Heizspirale mit einer Schicht Granaten bedeckt und unter Anwendung eines allmählich von 2 auf 4 Ampère steigenden Stromes geheizt. Bei Einhaltung gleicher Bedingungen (Stromstärke von 4 Ampère und eine Temperatur des Kühlbades von -33 bis -34°) lassen die Temperatureinstellungen nichts zu wünschen übrig.

Der Siedepunkt des flüssigen Chlors -33.6° gestattet noch die Verwendung eines Quecksilberthermometers.

Zur Beurteilung der verwendeten Menge Chlor dient eine Millimeterteilung auf dem Siederohr. Dabei ist das von Thermometer und Füllmaterial beanspruchte Volumen zu berücksichtigen. Das zur Umrechnung auf Gramm nötige spez. Gewicht des flüssigen

Chlors beträgt bei seinem Siedepunkte nach DEUGMAN und RAMSAY¹ 1.5071, abgerundet 1.5.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Perchloräthan = C_2Cl_6 .
 $M = 236.8$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Kon- stante
I.	0.4012	24.0	1.67	0.115	16.3
I.	0.6472	24.0	2.70	0.185	16.2
II.	0.3654	25.5	1.43	0.100	16.5
II.	0.9820	25.5	3.85	0.270	16.6

Mit Tetrachlorkohlenstoff = CCl_4 . $M = 154$.

I.	0.6708	25.5	2.63	0.285	16.7
II.	1.3210	25.5	5.18	0.560	16.6

Die Konstante läßt sich auch nach der Formel $K = \frac{0.02 T^2}{w}$ ermitteln, da von KNIETSCHE die latente Verdampfungswärme bestimmt und bei -22° $w = 67.38$ cal. gefunden worden ist. Hier- nach berechnet sich $K = 17.01$. Nach der TROUTON-SCHIEFFSchen Formel $K = 0.00096 T.M.$ berechnet sich $K = 16.5$. Die nach den verschiedenen Methoden sich ergebenden Konstanten stimmen also hinreichend überein.

Schwefel in flüssigem Chlor.

Der zunächst zur Verwendung gebrachte rhombische Schwefel in Kristallen löste sich in flüssigem Chlor so langsam auf, daß es dabei nicht möglich war, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Erst die Verwendung von Schwefelmilch, welche sich rasch löst, gestattete zu konstatieren, daß das Thermometer nach der Auflösung alsbald Konstanz zeigt, die ca. 5 Minuten dauerte, um sodann wieder aufs neue anzusteigen und erst nach längerer Zeit erneute Konstanz zu ergeben.

Bei den folgenden Versuchen haben die ersten Temperatur- erhöhungen annähernd zum Molekül S_8 geführt, während die zweiten Einstellungen, welche allerdings erst nach $1-1\frac{1}{2}$ stündigem Sieden

¹ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1228; Chem. Centr. 1900 II, 1145.

beobachtet wurden und eine Kontrolle des Barometerstandes erreichten, eine Aufspaltung des Schwefelmoleküls zu $S_2 = 64$ ersehen ließen.

$K = 16.5$. Schwefel = S_8 . $M = 256$.

	Substanz g	Lösungs- mittel g	Substanz in 100 g Lö- sungsmittel g	Erhöhung g	Gef. Mol.-Gew.
Ia	0.2069	28.5	0.73	0.055	219
IIa	0.2142	27.0	0.79	0.060	217
IIIa	0.2660	28.5	0.93	0.065	236
IVa	0.2670	32.3	0.83	0.050	274

$K = 16.5$. Schwefel = S_2 . $M = 64$.

Ib	0.2069	27.0	0.77	0.210	61
IIb	0.2142	22.5	0.95	0.245	64
IIIb	0.2660	27.0	0.99	0.225	73
IVb	0.2670	30.0	0.89	0.250	59

Hier liegt wieder ein Beispiel vor, wie mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und genauer Beobachtung des Thermometers auch Reaktionen in der Flüssigkeit verfolgt werden können.

Durch die Bestimmungen selbst wird nur die Lösung des Schwefels zu Molekülen S_8 und die folgende Dissoziation desselben zum Molekül S_2 sicher gestellt, wahrscheinlich wird aber dieser Zerfall darauf beruhen, daß durch Einwirkung des Chlors Schwefelchlorür = S_2Cl_2 entsteht. Bei der niedrigen Temperatur von -33.6° dürfte dieses nach den Untersuchungen von ATEN¹ mit flüssigem Chlor nicht weiter reagieren.

Schwefelchlorür in flüssigem Chlor.

Um über das Verhalten von Schwefelchlorür gegenüber flüssigem Chlor genauer unterrichtet zu werden, wurde eine direkte Bestimmung seines Molekulargewichtes vorgenommen.

$K = 16.5$. Schwefelchlorür = S_2Cl_2 . $M = 134.84$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol. Gew.
I.	0.1520	25.5	0.60	0.078	127
I.	0.2980	25.5	1.17	0.153	126
I.	0.4760	25.5	1.87	0.248	126

¹ Zeitschr. phys. Chem. 54 (1906), 55.

Wie man sieht, zeigt Schwefelchlorür in Chlor normales Molekulargewicht; die Einstellung der Siedepunkte erfolgte genau und selbst nach 15 Minuten trat keine Temperaturänderung ein, wie es bei einer Spaltung unter Chloraufnahme und Entstehung der höher chlorierten Verbindungen SCl_2 oder SCl_4 hätte der Fall sein müssen. Die hellgelbe Färbung der Lösung blieb auch erhalten, während die von SCl_2 ein Dunklerwerden hätte herbeiführen müssen.

In Übereinstimmung damit hat ATEN gezeigt, daß Gemische aus Schwefelchlorür und Chlor erst bei Erwärmen auf Zimmertemperatur in zwei Tagen SCl_2 bilden und dabei in charakteristischer Weise rotgelbe Färbung annehmen.

Allerdings erscheint noch die Bildung von Molekülen S_2Cl_4 oder noch chlorreicherer Verbindungen nicht ausgeschlossen, denn die Aufnahme von Chlor ohne Spaltung des Moleküls würde nur eine für die Bestimmungen wenig in Betracht kommende Entziehung von Lösungsmittel und geringe Änderung der Konzentration bedeuten. Indessen erscheinen solche Annahmen durch nichts gerechtfertigt.

Schwefeldichlorid in flüssigem Chlor.

Leitet man Chlor in hellgelbes Schwefelchlorür, so färbt sich dieses rotgelb und geht in sog. Schwefeldichlorid über, welchem die Formel SCl_2 erteilt worden ist. Neuerdings hat ATEN¹ gezeigt, daß die Einwirkung von Chlor bei -10° sehr langsam erfolgt. CARIUS² und MICHAELIS³ nehmen als obere Temperaturgrenze für die völlige Existenzfähigkeit des Schwefeldichlorids $+10^\circ$ an, so daß es oberhalb derselben z. T. bereits dissoziiert ist. Neuerdings haben O. RUFF und G. FISCHER⁴ in einer Experimentaluntersuchung, worin die gesamte frühere Literatur berücksichtigt ist, darzulegen versucht, daß eine Verbindung SCl_2 überhaupt nicht existiere, und die betreffenden Präparate, etwa entsprechend der Gleichung $2\text{SCl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$, als Mischungen von Schwefelchlorür und Chlor aufzufassen seien. Besonders messen sie Molekulargewichtsbestimmungen, welche RAOULT⁵ und später COSTA⁶ in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ausführten, keine entscheidende Bedeutung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 55.

² *Ann.* 106 (1858), 291; 110 (1859), 209.

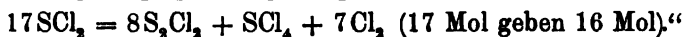
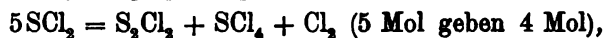
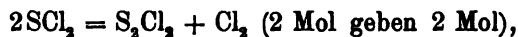
³ *Ann.* 170 (1873), 1.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 418.

⁵ *Compt. rend.* 101 (1885), 1056.

⁶ *Gaz. chim. Ital.* 20 (1890), 367.

bei, weil „eine Lösung von Chlor in Schwefelchlorür oder eine in weitgehender Dissoziation begriffene Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür nahezu dieselben Zahlen geben müssen, entsprechend den Gleichungen:



Diese Zweifel lassen sich durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes in flüssigem Chlor beseitigen. Bestehen die Präparate aus Molekülen SCl_2 , so ist die Molekulargröße 103 zu erwarten, zerfallen aber nach obiger Gleichung 2 Moleküle Schwefeldichlorid in je 1 Molekül Schwefelchlorür und 1 Molekül Chlor, so kommt für die Bestimmung wesentlich nur Schwefelchlorür in Betracht, während das Chlor sich dem Lösungsmittel beimischt. Es findet also Assoziation von 2 Molekülen Schwefeldichlorid zu 1 Molekül Schwefelchlorür statt, was ein angenähert doppelt so großes Molekulargewicht ergeben würde.

Zur Untersuchung gelangte ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, dessen Analyse nach der Methode von CARIUS die folgende Zusammensetzung ergab:

1. 0.2744 g Substanz: 0.6216 g BaSO_4 ; 0.7480 g AgCl .

2. 0.1574 g Substanz: 0.3655 g BaSO_4 ;

SCl_2 Gefunden S: I. 31.11 %; II. 31.83 %. Cl: 67.43 %.

Berechnet S: 31.07 % Cl: 68.93 %.

$K = 16.5$. Schwefeldichlorid = SCl_2 . $M = 103$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	0.4991	28.5	1.75	0.268	108
I.	0.7881	28.5	2.75	0.423	107
II.	0.1694	27.8	0.61	0.090	112
II.	0.6757	27.8	2.43	0.385	104
II.	1.0170	27.8	3.66	0.575	105

Die gewonnenen Siedeergebnisse sprechen für die Existenz der Verbindung SCl_2 . Ob diese Verbindung bei der Temperatur des siedenden Chlors noch 1 Molekel Chlor aufnimmt und zu der Ver-

bindung SCl_4 wird, läßt sich aus den Siedeversuchen nicht entscheiden. Vermutlich wird es aber bei der niedrigen Temperatur nur sehr langsam oder gar nicht zur Addition weiteren Chlors kommen.

Auf Grund von Untersuchungen über die Flüchtigkeit und Dampfzusammensetzung von Schwefel-Chlormischungen in frischem Zustande und nach dem Rotwerden glaubt ATEN annehmen zu müssen, daß oberhalb $+40^\circ$ eine Verbindung SCl_4 existiert, für deren Existenz auch der Siedepunkt und die rote Farbe sprechen.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mit Herrn F. JUNKER festgestellt, daß eine hellgelbe Lösung von Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , in flüssigem Chlor nach dem Einschlufs in einem Glasrohr sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht nur nach und nach braunrot färbt, sondern diese dunklere Färbung auch bei längerem Abkühlen unter die Temperatur des siedenden Chlors beibehält. Nach dem Öffnen des Rohres hinterbleibt, nachdem das überschüssige Chlor verdunstet ist, ein flüssiger Rückstand, welcher in der Färbung genau mit SCl_2 übereinstimmt. Diese Farbenänderung einer Lösung von S_2Cl_2 in Chlor zeigt, daß in dem gewöhnlichen SCl_2 nicht eine einfache Mischung von Schwefelchlorür und Chlor vorliegen kann, vielmehr Chlor unter Entstehung von SCl_2 gebunden wird.

Schwefel und Selen in Schwefelchlorür.

ORNDORF und TERASSE¹ haben bereits Schwefel in siedendem Schwefelchlorür untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß er sich bis zu Molekülen $= \text{S}_8$ aufspaltet. Gegen dieses Resultat ist aber von verschiedenen Seiten der Einwand erhoben worden, daß infolge der stattfindenden Dissoziation des Schwefelchlorürs eine exakte Bestimmung unausführbar sei.

Zur Nachprüfung wurde ein Schwefelchlorür verwendet, das beim Fraktionieren schließlichs bei $138-139^\circ$ überging und hellgelb gefärbt war. Beim Erhitzen dieses Präparates im Siedegefäße zeigte sich alsbald die Dissoziation an einem allmählichen Ansteigen des Siedepunktes. In 7 Stunden betrug die Steigerung 2.5° . Um diese Störung zu vermindern, wurde vor dem Sieden eine kleine Menge (0.15–0.2 g) Schwefel zum Schwefelchlorür gegeben. Ein Rückgang der Dissoziation zeigte sich darin, daß nunmehr die Er-

¹ *Amer. chem. Journ.* 18 (1896), 173; *Chem. Centr.* 1896 I, 949.

höhung des Siedepunktes innerhalb 7 Stunden nur noch 0.78° betrug. Bei den folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ist dieser Kunstgriff stets verwendet worden.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Anthracen = $C_{14}H_{10}$.
 $M = 178$.

	Schwefelchlorür	Substanz	Substanz in 100g Schwefelchlorür	Er- höhung	Kon- stante
	g	g	g		
I.	33.1	0.7740	2.34	0.655	49.8
I.	33.1	1.4850	4.34	1.230	50.4

Der gefundene Mittelwert 50.2 stimmt mit dem von ORNDORF und TERASSE gefundenen = 52 nahezu überein. Nach der Formel von TROUTON-SCHIFF würde sich die Konstante zu 50.6 berechnen.

Im folgenden ist der abgerundete Wert 50 verwendet worden.

Bestimmung von Schwefel in Schwefelchlorür. $K = 50$. $S_s = 64$.

	Schwefelchlorür	Schwefel	Schwefel in 100g Schwefelchlorür	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g		
I.	29.70	0.1107	0.37	0.560	33
I.	29.70	0.3092	1.04	1.440	36
I	29.70	0.4301	1.45	1.980	37
II.	32.00	0.1568	0.49	0.740	33
II.	32.00	0.2996	0.94	1.200	39
II.	32.00	0.4296	1.34	1.630	41
I.	28.3	0.2591	0.92	1.050	43.6
I.	28.3	0.5347	1.89	1.835	51.5
I.	28.3	0.9945	3.51	2.755	63.7
I.	28.3	1.3106	4.63	3.295	70.3
I.	28.3	1.5562	5.51	3.685	74.6
I.	28.3	1.9118	6.75	4.178	80.8
I.	28.3	2.4292	8.58	4.820	89.0

Aus den vorstehenden Bestimmungen geht hervor, daß die Aufspaltung noch weiter geht als ORNDORF und TERASSE annehmen und in verdünnten Lösungen bis annähernd zum Atom $S = 32$ führt. Mit dem Ansteigen der Konzentration erhöht sich das Molekulargewicht und zeigte schließlich die GröÙe $89 = 2.78 S$. Offenbar geht mit der Aufspaltung eine Anlagerung von Schwefelatomen an

Schwefelchlorür unter Bildung von Polythionchloriden Hand in Hand. Darauf deutet auch ein Dunklerwerden der Lösung.

Bestimmung von Selen in Schwefelchlorür. K = 50. Se = 79.1.

	Schwefelchlorür g	Selen g	Selen in 100 g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	31.00	0.2923	0.94	0.740	64
I.	31.00	0.4123	1.33	0.990	67
I.	31.00	0.6773	2.18	1.630	67
I.	31.00	0.8213	2.65	1.930	69
I.	31.00	0.9083	2.98	2.110	69

Nach den erhaltenen Werten ist anzunehmen, daß auch das Selenmolekül sich in Schwefelchlorür bis zu Einzelatomen zerlegt. Die Farbe der Lösung geht dabei in dunkelrot über.

4. Versuche in Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid und Antimontrichlorid.

Zu diesen Versuchen gaben Anomalien Veranlassung, welche WALDEN¹, GARELLI und BASSANI² sowie TOLLOCZKO³ bei der kryoskopischen Untersuchung von Halogenverbindungen der genannten Elemente beobachteten. WALDEN fand in Arsentribromid das Molekulargewicht von Zinntetrajodid $\frac{1}{2}$ normal, und Antimontrichlorid und -trijodid $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ normal. Nach GARELLI und BASSANI zeigen in Zinntetrabromid das Zinntetrajodid und -chlorid ebenfalls abnorm große Depression, desgleichen im Arsentribromid das Zinntetrajodid und Arsentrichlorid; Antimontrichlorid gibt dagegen zu kleine Depression, und Antimontribromid sogar eine Erhöhung. TOLLOCZKO schliesslich erhielt in Antimontrichlorid abnorm große Depressionen mit Arsentribromid und -jodid, zu kleine dagegen mit Zinnchlorid und Antimontribromid.

Es erschien wünschenswert, diese kryoskopisch erhaltenen Anomalien durch die Siedemethode zu kontrollieren, um zu sehen, ob

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 705.

² *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 10 (1901) I, 255; *Chem. Centr.* 1901 I, 1261.

³ *Bull. d. l'Acad. des Sciences de Cracovic.* Janv. 1901; *Chem. Centr.* 1901 I, 939.

dieselben auch bei höherer Temperatur und bei Ausschluss der Bildung von festen Lösungen erhalten bleiben.

I. Versuche in Zinntetrachlorid. $K = 94.3$.

Das zu den Bestimmungen verwendete Präparat wurde durch Fraktionieren unter Ausschluss von Feuchtigkeit gewonnen und ging bei 114.5° konstant über. Die folgenden darin bestimmten Jodide lösten sich beim Sieden leicht auf und lieferten gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

4. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Kon- stante
I.	41.2	0.2876	0.70	0.365	92.8
I.	41.2	0.4846	1.18	0.625	94.3
II.	35.0	0.1758	0.50	0.265	94.3
II.	35.0	0.3460	0.99	0.525	94.4

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Norm.	M. G.
--	-------------------------	--------------------	---	---------------	-------------------	---------------	-------

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	43.00	0.5354	1.25	0.595	198	0.32
I.	43.00	0.8162	1.90	0.912	196	0.31
I.	43.00	1.8556	3.15	1.528	194	0.31
I.	43.00	1.7808	4.14	2.010	194	0.31

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	40.70	0.5616	1.38	0.832	156	0.31
I.	40.70	1.0199	2.51	1.498	158	0.32
I.	40.70	1.5795	3.88	2.305	158	0.32

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	44.00	0.5124	1.16	0.659	166	0.36
I.	44.00	0.9662	2.20	1.259	165	0.36
I.	44.00	1.4675	3.34	1.919	164	0.36
I.	44.00	1.8117	4.12	2.364	164	0.36

Die vorstehend mitgeteilten Molekularwerte erreichen nur etwa $\frac{1}{3}$ des normalen Moleküls. Dieses dürfte kaum allein auf Ionenbildung zurückzuführen sein, sondern wesentlich auch im Austausch

der Halogene und der Entstehung neuer heterogener Moleküle beruhen. Durch einen besonderen orientierenden Versuch wurde konstatiert, daß in gefrierendem Benzol Zinntetrajodid dem einfachen normalen Molekulargewicht entsprechende Werte liefert.

	Lösungsmittel	Substanz	Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Ernie- drigung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g		

4. Zinntetrajodid in Benzol. $K = 50$. $M = 625.9$.

I.	11.72	0.3552	3.03	0.247	613
I.	11.72	0.9001	7.68	0.628	611
I.	11.72	1.4035	11.97	1.115	587
I.	11.72	2.3099	19.71	1.740	566

II. Arsentrichlorid. $K = 72.5$.

Beim Fraktionieren ging das verwendete Präparat bei 129.5 bis 130° über. Die darin gelösten Jodide gaben in der Siedehitze gelb bis gelbrot gefärbte Flüssigkeiten, die beim Erkalten violettrot wurden.

5. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100 g Lösungsmittel	Er- höhung	Kon- stante
	g	g	g		
I.	37.3	0.1790	0.48	0.201	74.5
II.	38.7	0.2099	0.54	0.220	72.5
II.	38.7	0.3979	1.08	0.420	72.6
III.	38.7	0.6546	1.69	0.695	73.2

	Lösungs- mittel	Sub- stanz	Substanz in 100 g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Norm.	M. G.
	g	g	g				

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	40.4	0.6314	1.56	0.393	288	0.46
I.	40.4	1.2224	3.03	0.770	285	0.46
I.	40.4	1.6795	4.16	1.083	278	0.44
I.	40.4	2.2810	5.65	1.465	280	0.45

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	42.1	0.3098	0.74	0.333	161	0.32
I.	42.1	0.8164	1.94	0.870	162	0.32
I.	42.1	1.3575	3.22	1.427	164	0.33
I.	42.1	2.1603	5.13	2.225	167	0.33

Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
-------------------------	--------------------	--	---------------	-------------------	------------------------------------

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.53$.

I.	38.4	0.7549	1.97	0.768	186	0.41
I.	38.4	1.4229	3.76	1.406	194	0.43
I.	38.4	2.1428	5.58	2.068	196	0.43
I.	38.4	2.7418	7.14	2.618	198	0.43

Auch hier blieb das gefundene Molekulargewicht unter der Hälfte des normalen Wertes. Da sich Arsenigsäureanhydrid ebenfalls als leicht löslich erwies, sind auch mit diesem einige Bestimmungen ausgeführt worden. Die erhaltenen Werte deuten darauf, daß es bis zur Bildung von Molekülen mit 1 Atom Arsen kommt. Augenscheinlich ist allenthalben chemische Reaktion mit im Spiel.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
--------------------	---------------	--	---------------	-------------------

4. Arsenigsäureanhydrid = As_2O_3 . $M = 396$. $\text{As} = 75$.

I.	37.9	0.5438	1.43	1.353	77
I.	37.9	0.9844	2.47	2.363	79
I.	37.9	1.5443	4.07	3.538	83

III. Phosphortrichlorid. $K = 46.6$.

Verwendet wurde ein bei $74.5-75^\circ$ übergehendes Präparat. Von den verwendeten Jodiden ist Zinntetrajodid sehr leicht löslich, Antimon- und Arsentrijodid lösten sich schwerer. Die Lösungen waren gelbrot gefärbt. Bei den Versuchen mit Arsentrijodid schied sich im Dampfraum an den kühleren Stellen feste Substanz in geringer Menge aus.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Kon- stante
--------------------	---------------	--	---------------	----------------

1. Bestimmung der Konstante mit Anthracen. $\text{C}_{14}\text{H}_{10} = 178$.

I.	30.8	0.1295	0.43	0.113	46.8
I.	30.8	0.2875	0.95	0.251	47.0

Die gefundene Konstante stimmte genügend mit der aus der Verdampfungswärme (51.2 cal) berechneten überein. Nach derselben ergibt sich $K = 47.18$.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
--	-------------------------	--------------------	---	---------------	-------------------	------------------------------------

2. Zinntetraiodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	28.9	0.8952	3.10	0.283	515	0.82
I.	28.9	1.5170	5.25	0.470	525	0.84
I.	28.9	2.1564	7.46	0.643	545	0.87
I.	28.9	2.8798	9.96	0.848	552	0.88

3. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	28.7	0.4820	1.68	0.425	186	0.37
I.	28.7	1.0566	3.68	0.715	242	0.48
II.	28.0	0.5100	1.82	0.443	193	0.40
II.	28.0	0.9549	3.41	0.668	240	0.48
II.	28.0	1.4987	5.35	0.773	325	0.65

4. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	26.6	0.3518	1.32	0.339	183	0.40
I.	26.6	0.6082	2.27	0.518	206	0.45
I.	26.6	0.9565	3.60	0.737	230	0.50

Zinntetraiodid nähert sich dem normalen Werte; Antimontrijodid beginnt mit $\frac{1}{3}$ Molekulargröße und steigt bei höherer Konzentration bis über den $1\frac{1}{2}$ fachen Wert an; Arsentrijodid schließlich zeigt annähernd $\frac{1}{2}$ Molekulargröße. Das sind wieder erhebliche Abweichungen gegenüber den in SnCl_4 und AsCl_3 erhaltenen Werten.

IV. Antimontrichlorid. Smp. 72° . $K = 184$.

Mit Antimontrichlorid wurden wegen seines hohen Siedepunktes ($222-223^\circ$) nur Gefrierversuche gemacht. Die molekulare Erniedrigung ist von TOLLODZKO¹ bereits -184° ermittelt. Die genannten Jodide geben gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Erniedri- gung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.
--	-------------------------	--------------------	---	-------------------	-------------------	------------------------------------

1. Zinntetraiodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	45.3	0.6267	1.38	1.440	176	0.28
I.	45.3	1.4225	3.14	2.937	197	0.81

¹ l. c.

Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew. Norm. M.-G.:
-------------------------	--------------------	---	-------------------	-------------------	-----------------------------------

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	59.1	0.4812	0.81	0.660	226	0.45
I.	59.1	1.2986	2.20	1.733	234	0.47
I.	59.1	1.9562	3.31	2.623	232	0.46
I.	59.1	2.6046	4.41	3.505	232	0.46

3. Arsen-trijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	54.8	0.4618	0.84	1.182	131	0.29
I.	54.8	0.9898	1.81	2.472	135	0.30
I.	54.8	1.6522	3.01	3.961	140	0.31

Sämtliche Molekularwerte bleiben hier wieder hinter dem halben normalen Molekül zurück. Ein angeschlossener Versuch mit Arsen-trioxyd, welches sich mit schwach gelber Farbe löste, gab höhere Werte als in Arsentrichlorid und starkes Ansteigen der Molekulargewichte mit der Konzentration.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.
--------------------	---------------	---	-------------------	-------------------

4. Arsen-trioxyd = As_2O_3 . $M = 198$.

I.	53.9	0.3164	0.59	0.960	113
I.	53.9	0.4246	0.79	1.152	126
I.	53.9	0.6875	1.28	1.487	158
II.	44.2	0.2018	0.46	0.788	107
II.	44.2	0.3414	0.77	1.115	127
II.	44.2	0.9472	1.43	1.921	137
II.	44.2	1.1528	2.61	2.148	224
II.	44.2	1.3299	3.01	2.325	238

Wie schon gesagt, scheinen diese Anomalien durch chemische Reaktionen zwischen Substanz und Lösungsmittel mit bedingt zu sein. Nachdem von WALDEN¹ sowie von KAHLENBERG und LINCOLN² den genannten Lösungsmitteln Elektrolytnatur zugesprochen worden ist, erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß auch Ionenspaltung in Frage kommt.

Vielleicht wird sich die chemische Umsetzung am besten beim

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 385.

² *Journ. Phys. Chem.* 3 (1899), 26—29. 464; *Chem. Centrbl.* 1899 I, 810.

Sieden und zwar dadurch nachweisen lassen, daß bisweilen flüchtigere Produkte entstehen werden und diese reichlicher in die Dämpfe übergehen.

Versuche mit Schwefel in Zinntetrachlorid und Arsenrichlorid.

Nachdem E. BECKMANN nachgewiesen hatte, daß dem Schwefel in siedendem Schwefelkohlenstoff das Molekulargewicht S_8 zukommt¹, sind in zahlreichen anderen Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen des Schwefels ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde der damals gefundene Wert S_8 bestätigt. Gelegentlich sind aber auch geringere und höhere Werte, S_7 — S_9 , erhalten worden. Ausnahmsweise gelangte man zu Schwankungen zwischen S_8 und S_{10} . Da sich Zinnchlorid und Arsenrichlorid als gute Lösungsmittel für Schwefel erwiesen, ist die Gelegenheit wahrgenommen worden, das Molekulargewicht desselben darin zu bestimmen. Zur Verwendung kam rhombischer Schwefel sowie plastischer, amorpher und monokliner Schwefel, ohne daß dies einen wesentlichen Unterschied in den Resultaten bedingt hätte.

V. Zinntetrachlorid als Lösungsmittel. K = 94.3.

Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100 g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
g	g	g		
1. Bestimmung von rhombischem aus Schwefelkohlenstoff kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.				
I.	35.6	0.1368	0.88	239
I.	35.6	0.3524	0.99	243
I.	35.6	0.7864	2.22	268
I.	35.6	1.1614	3.26	264
II.	36.5	0.2450	0.67	238
II.	36.5	0.4860	1.33	246
II.	36.5	0.7796	2.14	259
II.	36.5	1.0058	2.76	260

2. Bestimmung von amorphem, plastischem Schwefel.

I.	44.3	0.3836	0.87	0.345	238
I.	44.3	0.6369	1.44	0.578	235
I.	44.3	0.8681	1.96	0.760	243
I.	44.3	1.1405	2.57	0.965	251

¹ Zeitschr. phys. Chem. 5 (1890), 76.

VI. Arsenrichlorid als Lösungsmittel. $K = 72.5$.

	Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g		
1. Bestimmung von monoklinem aus dem Schwefelfluß kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.					
I.	41.65	0.3244	0.78	0.237	239
I.	41.65	0.5574	1.34	0.417	238
I.	41.65	0.8809	2.12	0.622	247
I.	41.65	1.0993	2.64	0.772	248
I.	41.65	1.2611	3.03	0.880	250
I.	41.65	1.5669	3.76	1.062	256
2. Bestimmung von rhombischem Schwefel.					
I.	37.1	0.1992	0.54	0.140	279
I.	37.1	0.4600	1.24	0.340	264
I.	37.1	0.7189	1.94	0.520	270
I.	37.1	0.9391	2.53	0.670	274
I.	37.1	1.2991	3.50	0.939	270
I.	37.1	1.5545	4.19	1.125	270

Wie die vorstehenden Versuche ergeben, ist das Molekül S_8 auch für diese Lösungsmittel im allgemeinen bestätigt worden. Die etwas höheren Werte für rhombischen Schwefel dürften auf äußere Umstände zurückzuführen sein.

Zusammenstellung der ermittelten Konstanten.

a) Siedepunktskonstanten:

Substanz	Formel	Siedepunkt	Konstante aus Siede- versuchen	Konstante berechnet nach ARRHENIUS- BECKMANN $0.02 T^2$
				10
Chlor	Cl_2	33.6°	17.1	16.5
Schwefelchlorür . . .	S_2Cl_2	$138-139^\circ$	50	—
Zinntetrachlorid . . .	$SnCl_4$	114.5°	94.3	98.11
Arsenrichlorid . . .	$AsCl_3$	$129.5-130^\circ$	72	70.86
Phosphortrichlorid .	PCl_3	$74.5-75^\circ$	46.6	47.18

b) Gefrierpunktskonstante:

Substanz	Formel	Gefrierpunkt	Konstante	Konstante berechnet
			aus Gefrier- versuchen	nach ARRHENIUS- BECKMANN $\frac{0.02}{T^2}$ w
Brom	Br ₂	— 7.32°	96.7	96.6

Zusammenfassung.

1. Aluminiumbromid besitzt in gefrierendem wie siedendem Brom das Molekül = Al₂Br₆.

2. In Brom löst sich Schwefel zu Molekülen = S₂Br₂, Schwefelchlorür zu Molekülen S₂Cl₂.

3. Schwefel gibt beim Lösen in flüssigem Chlor zunächst Moleküle = S₈, die aber allmählich Schwefelchlorür = S₂Cl₂ bilden.

4. Schwefelchlorür zeigt beim Lösen in siedendem Chlor (Sp = — 33.6) hellgelbe Färbung und das Molekül = S₂Cl₂. Erst bei höherer Temperatur bildet sich rotbraunes SCl₂.

5. Schwefeldichlorid gibt in siedendem Chlor Moleküle = SCl₂, wodurch deren Existenz erwiesen wird.

6. Schwefelchlorür lieferte bei Versuchen mit Schwefel und Selen in verdünnten Lösungen auf Einzelatome deutende Werte.

7. Wird in SnCl₄, AsCl₃, PCl₃, SbCl₃, als Lösungsmittel ebullioskopisch das Molekül von SnJ₄, SbJ₃, AsJ₃ bestimmt, so ergeben sich entsprechende Anomalien, wie sie andere Forscher bei kryoskopischen Versuchen beobachteten. Die zu kleinen Werte dürften außer auf Dissoziationen auf chemischen Umsetzungen beruhen.

8. In AsCl₃ und SbCl₃ lieferte As₄O₆ ebenfalls anomal kleine Molekulargewichte.

9. In SnCl₄ und AsCl₃ liefert Schwefel normale Moleküle = S₈.

Leipzig, 25. Juli 1906.

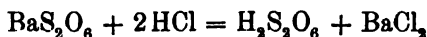
Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1906.

Die Analyse von Dithionsäure und von Dithionaten.

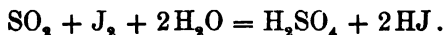
Von

R. HARMAN ASHLEY.¹

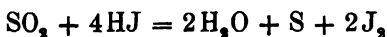
Nach der von DYMOND und HUGHES² benutzten Analysenmethode für die Untersuchung von Kaliumdithionat, welches von diesen Chemikern als Produkt der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Schwefeldioxyd erhalten wurde, wird eine gewogene Menge von Dithionat in Wasser gelöst, die Lösung in eine zum Teil evakuierte geschlossene Flasche mit Chlorwasserstoffsäure gebracht und nach dem Erhitzen das Schwefeldioxyd mit Jod titriert. Bei der Einwirkung der Salzsäure findet Zersetzung nach den folgenden Gleichungen statt.



Das gebildete Schwefeldioxyd wird berechnet nach der Gleichung



Es ist jedoch zu bemerken, daß das Verfahren von DYMOND und HUGHES, wobei Jod in die Lösung von Schwefeldioxyd eingeführt wird, schon lange von FINKENER³ bemängelt worden war und durch die von FINKENER vorgeschlagene und von VOLHARD⁴ ausgearbeitete Methode ersetzt wurde, nach welcher man die Lösung von Schwefeldioxyd oder von Sulfit langsam aus einer Bürette in die Jodlösung einfließen läßt, wodurch eine Nebenreaktion nach der Gleichung:



vermieden werden soll.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Journ. Chem. Soc.* 71, 314—318.

³ FINKENER-ROSE, *Quant. Analyse*, 6. Aufl., S. 837.

⁴ *Ann. Chem. Pharm.* 242, 94.

Es schien deswegen wünschenswert, die Zersetzung von Dithionaten durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zu untersuchen unter Bedingungen, welche eine Bestimmung des entwickelten Schwefeldioxyds in der Weise erlaubten, daß er in kleinen Mengen auf überschüssiges Jod einwirkte, in Übereinstimmung mit dem Prinzip des FINKENER-VOLHARDSchen Verfahrens.

Als geeignet für die Untersuchung wurde Baryumdithionat gewählt, das man in der folgenden Weise herstellte. In Wasser suspendiertes Mangandioxyd wurde in einem von schmelzendem Eis umgebenen Gefäß mit Schwefeldioxyd behandelt. Hierauf wurde die Lösung zur Entfernung von Sulfaten und Sulfiten und zur Überführung von Mangandithionat im Baryumdithionat mit überschüssigem Baryumhydroxyd behandelt. Der Überschufs des letzteren konnte durch Einleiten von Kohlensäure entfernt werden, wobei durch Kochen dafür gesorgt wurde, daß etwa gebildetes Baryumbikarbonat zerstört würde. Sodann filtrierte man die Lösung. Das Filtrat von Barymkarbonat enthielt reines Baryumdithionat, welches durch Verdampfen der Lösung in fester Form erhalten wurde.

Das so hergestellte Salz gab alle Reaktionen der Dithionsäure und entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes kamen zwei Verfahren zur Anwendung. Erstens wurde das Baryum mit Schwefelsäure gefällt und als Baryumsulfat gewogen, zweitens wurde das Salz in einen Platintiegel gebracht und zum Vertreiben des Wassers und Schwefeldioxyds auf dem Gebläse erhitzt, worauf der Rückstand als Baryumsulfat zur Wägung kam.

Beim langsamen Verdampfen soll sich ein Salz der Zusammensetzung $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bilden¹; nach meinen Erfahrungen jedoch hat das Salz, welches beim Verdampfen über der Flamme kristallisiert und das, welches beim Verdunsten der Lösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, die gleiche Zusammensetzung und beide Präparate gaben bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis auf 0.3% der Theorie stimmten.

Die Kristalle von Baryumdithionat sollen effloreszieren. Bei meiner Darstellung konnte ich dies jedoch nicht beobachten, wenn die Kristalle in einem Wägegläschen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrt wurden.

Bei der Untersuchung der Zersetzung von Baryumdithionat

¹ WATTS Dict. 4, 696.

unter Einwirkung von Salzsäure wurden die Kristalle ausgewogen und in eine mit angeschmolzenem Scheidetrichter versehene Voitflasche gebracht, deren Auslaß mit einer DREXELschen Vorlage verbunden war, die eine bekannte Menge Jodlösung von bekanntem Gehalt enthielt. Der Auslaß der Vorlage war mit einer Kugelhöhre versehen, die eine Lösung von Kaliumjodid enthielt. Zuerst liefs man Wasser in die Voitflasche durch den Scheidetrichter eintreten und löste das Salz durch Erhitzen. Sodann liefs man durch den Scheidetrichter Säure einfließen und kochte das Ganze, wobei ein Strom von Kohlendioxyd benutzt wurde, um das Schwefeldioxyd in das Jod hineinzutreiben. Von Zeit zu Zeit fügte man durch den Scheidetrichter Chlorwasserstoffsäure hinzu, um das Volumen der Flüssigkeit und die Konzentration der Säure auf gleicher Höhe zu halten. Nachdem die Operation die angegebene Zeit gedauert hatte, wurde der Apparat auseinandergenommen und das verbliebene Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator zurücktitriert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung von Baryumdithionat durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	Angewandt S_2O_3 in g	Jodwert d. angew. S_2O_3 in g	Angewandtes Jod in g	Jodwert des verbrauchten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in g	Gefunden S_2O_3 in g	Fehler, bez. auf Jod in g	Fehler, bez. auf S_2O_3 in g	Zeit in Minuten
1	0.0854	0.1898	0.5721	0.3782	0.0872	+0.0041	+0.0018	90
2	0.1298	0.2885	0.5846	0.2920	0.1816	+0.0041	+0.0018	90
3	0.1429	0.3177	0.5778	0.2607	0.1426	-0.0006	-0.0003	45
4	0.1042	0.2317	0.5765	0.3468	0.1038	-0.0020	-0.0009	60
5	0.1031	0.2293	0.5884	0.8557	0.1047	+0.0084	+0.0016	60
6	0.0704	0.1564	0.5751	0.4228	0.0685	-0.0041	-0.0019	60
7	0.0778	0.1729	0.6194	0.4637	0.0700	-0.0172	-0.0078	60
8	0.1043	0.2319	0.5726	0.3895	0.1048	+0.0012	+0.0005	30
9	0.1043	0.2319	0.5892	0.8548	0.1054	+0.0025	+0.0011	60
10	0.1042	0.2317	0.6110	0.3849	0.1017	-0.0056	-0.0025	105

Die Unregelmäßigkeit dieser Zahlen ist begreiflicherwise auf eine oder mehrere von den folgenden drei Ursachen zurückzuführen. Erstens ist vielleicht die Zersetzung der Dithionsäure nicht vollständig, was möglicherweise aus der Tatsache folgt, daß bei Versuch 10 nach 1 $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen der Flüssigkeit und Abfiltrieren des Baryumsulfats bei Zusatz von Schwefelsäure wieder eine Fällung

von Baryumsulfat eintrat. Zweitens kann ein Teil des Schwefeldioxyds in der Vorlage sich der Absorption entziehen, wenn der Kohlendioxydstrom zu schnell durchgeleitet wird. Drittens wird durch Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in der Vorlage, wie bekannt ist, die Titration des zurückbleibenden Jods durch Natriumthiosulfat weniger genau und die Jodstärke als Indikator ist weniger empfindlich.

Um die Ansammlung der Säure in der Vorlage auszuschalten, wurde bei den folgenden Versuchen an Stelle der Chlorwasserstoffsäure in der Voitflasche Schwefelsäure verwendet. Man brachte eine gewogene Menge von Baryumdithionat in die Voitflasche, löste das Salz in Wasser, liefs durch den Scheidetrichter Schwefelsäure eintreten und kochte das Gemisch, wobei das entweichende Schwefeldioxyd in der DREXELschen Vorlage aufgefangen wurde, die wie vorher mit einer Kugelhöhre mit Jodkaliumlösung versehen war. Ein langsamer Strom von Kohlendioxyd strich während der Operation durch den Apparat, um das Schwefeldioxyd in das Jod zu treiben und das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Wenn das Kochen solange fortgesetzt war, daß Schwefelsäuredämpfe auftraten, wurde die Operation unterbrochen und das verbleibende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt, wobei Stärke als Indikator angewendet wurde. — Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zersetzung von Baryumdithionat durch Kochen mit Schwefelsäure.

Nr.	Angewandt S_2O_5 in g	Jodwert des S_2O_5 in g	Angewandt Jod in g	Jodwert des verbrauchten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in g	Gefunden S_2O_5 in g	Fehler, bez. auf Jod in g	Fehler, bez. auf S_2O_5 in g	Zeit in Minuten
1	0.1039	0.2810	0.5759	0.3435	0.1045	+0.0014	+0.0006	20
2	0.1046	0.2326	0.5708	0.3372	0.1051	+0.0010	+0.0005	28
3	0.1039	0.2311	0.5740	0.3435	0.1087	-0.0006	-0.0002	34
4	0.1033	0.2297	0.5701	0.3387	0.1041	+0.0017	+0.0008	45
5	0.1721	0.3827	0.5712	0.1876	0.1726	+0.0009	+0.0005	35
6	0.1719	0.3820	0.5702	0.1894	0.1718	-0.0012	-0.0006	50
7	0.1726	0.3838	0.5734	0.1898	0.1726	-0.0002	0.0000	12
8	0.1724	0.3832	0.5727	0.1885	0.1728	+0.0010	+0.0004	10
9	0.1721	0.3826	0.3727	0.1886	0.1728	+0.0015	+0.0007	10
10	0.0692	0.1539	0.3130	0.1599	0.0689	-0.0008	-0.0003	12
11	0.0350	0.0777	0.3109	0.2323	0.0354	+0.0009	+0.0004	4
12	0.2061	0.4582	0.6205	0.1632	0.2057	-0.0009	-0.0004	15
13	0.2402	0.5340	0.6215	0.0862	0.2408	+0.0013	+0.0006	15

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Dithionsäure durch Kochen mit Schwefelsäure und Auffangen des freigemachten Schwefeldioxyds bestimmt werden kann, während die Resultate bei Anwendung von Salzsäure durchaus nicht zufriedenstellend sind.

Drei Gründe sind vorhanden, die bei diesem Verfahren die Schwefelsäure gegenüber der Salzsäure überlegen erscheinen lassen.

1. Wenn Schwefelsäure zur Lösung von Baryumdithionat hinzugefügt wird, fällt Baryumsulfat aus und Dithionsäure bleibt frei zurück, wobei die Reaktion sofort bis zu Ende verläuft, weil das Baryumsulfat aus dem System entfernt wird. Bei Anwendung von Chlorwasserstoff würde die Dithionsäure nur durch eine allmähliche Änderung der Gleichgewichtsbedingungen vollständig frei gemacht werden.

2. Wenn die Lösung von Schwefelsäure gekocht wird, so geht das Wasser fort, die Konzentration der Lösung nimmt zu und man kann so hohe Temperaturen erreichen, daß die Schwefelsäure zu rauchen beginnt.

Unter diesen Bedingungen verläuft die Zersetzung der Dithionsäure schnell und vollständig und die erforderliche Zeit hängt von der ursprünglichen Verdünnung der Lösung ab. Bei dem Versuch 11 war die Bestimmung in 4 Minuten beendet.

3. Es destillieren keine merklichen Säuremengen aus der Voitflasche in die Vorlage mit Jod über, so daß eine Störung der Rücktitration mit Natriumthiosulfat nicht eintreten kann, weil die einzige vorhandene Säure die durch Oxydation des Schwefeldioxyds erzeugte Schwefelsäure ist. Unter diesen Umständen besitzt die Stärke als Indikator ihre volle Schärfe, was nicht der Fall ist bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure.

The Kent Chemical Laboratory of Yale Univ., New Haven, Conn., U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.

Von

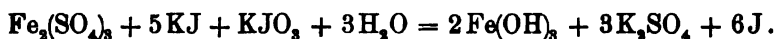
SETH E. MOODY.¹

Mit 1 Figur im Text.

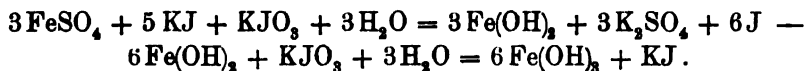
Eisen.

In einer früheren Mitteilung² ist gezeigt worden, daß die Einwirkung eines Gemisches von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat als Basis für die jodometrische Bestimmung des Aluminiums dienen kann.

Ebenso wie die Salze des Aluminiums in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches unter Bildung von Jod hydrolysiert werden, geht die Reaktion auch bei allen Eisensalzen vor sich. Sie entspricht beim Ferrisulfat ganz der Hydrolyse von Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat, welche bereits besprochen ist.



Die Hydrolyse von Ferrosulfat wird von Oxydation des Ferrohdroxyds auf Kosten des Jodats begleitet, wie folgende Gleichungen zeigen.



Das abgeschiedene Jod ist ein genaues Maß dieser Hydrolyse wie beim Aluminium. Seine Menge lernt man durch Titration mit Natriumthiosulfat kennen.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Amer. Journ. of Science (Sill.) 20 (1905), 181.

Bei den ausgeführten Versuchen wurde eine etwa $\frac{1}{10}$ n.-Lösung Ferrosulfat angewendet. Ihr Wirkungswert wurde mit Kaliumpermanganat ermittelt, wie Tab. 1 zeigt. Von dieser Lösung liefs ich 25 ccm aus einer Bürette in eine Voitflasche einfliefsen, fügte



das Jodid-Jodatgemisch hinzu und kochte das Ganze 30 Minuten im Wasserstoffstrom, um das Jod in die Vorlage, eine DREXELsche Flasche mit Kaliumjodid überzutreiben, wo es durch eine bekannte Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt wurde. Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 1.

FeSO_4 in ccm	$\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ in ccm	Fe in g	Jod-Äquivalent in g	
25	10.60	0.0734	0.3326	Mittel 0.3322
25	10.60	0.0734	0.3326	
25	10.57	0.0732	0.3317	
25	10.58	0.0733	0.3320	
25	10.59	0.0734	0.3323	

Tabelle 2.

FeSO_4 in ccm	KJ in g	KJO_3 in ccm	Zeit in Min.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	Ber. Jod in g	Differenz in g
25	1.0	15	30	26.67	0.3324	+0.0002
25	1.0	15	30	26.68	0.3325	+0.0003
25	1.0	15	30	26.65	0.3321	-0.0001
25	1.0	15	30	26.67	0.3324	+0.0002
25	1.0	15	30	26.66	0.3323	+0.0001

Es ergibt sich also, daß die Hydrolyse von Ferrosulfat in Gegenwart von Jodid-Jodatgemisch vollständig ist und das freigemachte Jod ein exaktes Maß für die Menge des vorhandenen SO_4 -Ions und des Eisens im Ferrosulfat von theoretischer Zusammensetzung ist.

Chrom.

Weiterhin wurde Chromsulfat in Form seines Alauns untersucht. Der Gehalt der Lösung wurde festgestellt durch Fällung mit Ammoniak und Glühen des Chromhydroxyds bis zur Gewichtskonstanz. Zum Vergleich wurden andere Teile der Lösung mit dem Jodid-Jodatgemisch eine halbe Stunde lang in einem ERLÉNMEYER-Kolben zur Austreibung des Jods gekocht. Zur Aufnahme der letzten Jodspuren wurden einige Tropfen Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt, wodurch vollständige Hydrolyse sichergestellt war. Den Niederschlag filtrierte ich auf Asbest ab, wusch ihn mit kochendem Wasser aus und erhitzte bis zur Gewichtskonstanz. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

Cr. N/10 Chromalaun in ccm	Fällungsmittel		Mittel d. ganzen Reihe in g
	Ammoniak Cr_2O_3 gef. in g	Jodid-Jodatgemisch Cr_2O_3 gef. in g	
25	0.0643	0.0638	} 0.0642
25	0.0638	0.0645	
25	0.0646	0.0641	
25	0.0641	0.0640	
25	0.0644	0.0643	

Die durch Hydrolyse beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch freigemachte Schwefelsäure wurde dann durch die Jodid-Jodatreaktion bestimmt, indem 1 g Kaliumjodid in 10 ccm einer Kaliumjodatlösung (30 g im Liter) aufgelöst und zum Chromalaun in der Voitflasche hinzugefügt wurden. Das Gemisch wurde 30 Minuten in einem Wasserstoffstrom gekocht, um das freigemachte Jod in die DREXELsche Flasche, die 3 g Kaliumjodid in Wasser enthielt, überzutreiben. Das Jod in der Vorlage wurde wie bei den früheren Versuchen mit Natriumthiosulfat bestimmt. Daß die Hydrolyse des Sulfats vollständig war, ergab sich beim Auflösen des gewaschenen Nieder-

schlages in Salpetersäure und Prüfen der Reaktion mit Baryumchlorid, wobei kein Baryumsulfat abgeschieden wurde.

Tabelle 4.

Cr. N/10 Chromalaun- lsg. in cem	Zeit in Minuten	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in cem	Jod in g	Cr_2O_3 , entspr. d. SO_3 - Äquiv. d. freigemacht. Jodes in g	Übersch. von Cr_2O_3 (basisch) in g
25	30	23.50	0.2915	0.0588	0.0059
25	30	23.45	0.2908	0.0582	0.0060
25	30	23.40	0.2902	0.0580	0.0062
25	30	23.45	0.2008	0.0582	0.0060
25	30	23.44	0.2907	0.0581	0.0061

Die Tatsache, daß in dem Alaun mehr Chromoxyd vorhanden ist, als dem nach der Jodid-Jodatmethode bestimmten Sulfatrest bei vollständiger Hydrolyse des Salzes entspricht, zeigt, daß dieses Präparat, wie manche käuflichen Salze, basisch ist.

Zinn.

Bei den Versuchen mit Zinnsalzen besteht die Schwierigkeit darin, ein Salz bestimmter Zusammensetzung aufzufinden, das man als Ausgangsmaterial verwenden kann. Es wurde das Doppelsalz von Stannichlorid und Kaliumchlorid als geeignet für die Feststellung des Charakters der Hydrolyse von Stannichlorid gewählt. Dieses Salz erhielten wir durch Zusatz von Stannichlorid zu einer kalten gesättigten Lösung von Kaliumchlorid. Das Produkt wurde filtriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Den Zinngehalt dieses Salzes fanden wir durch Fällen der Zinnsäure mit dem Jodid-Jodatgemisch, Glühen und Wägen des so erhaltenen Stannioxyds. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tab. 5.

Tabelle 5.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ in g	KJ in g	KJO_3 in cem	SnO_2 , gefällt in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
0.25	1.0	15	0.0926	0.0931
0.25	1.0	15	0.0933	
0.25	1.0	15	0.0937	
0.25	1.0	15	0.0929	
0.25	1.0	15	0.0932	
0.25	1.0	15	0.0930	
0.25	1.0	15	0.0934	
0.25	1.0	15	0.0931	

Teile dieses Salzes wurden mit dem Jodid-Jodatgemisch in die Voitflasche gebracht und das Gemisch 40 Minuten im Wasserstoffstrom gekocht, zur Überführung des Jods in die mit Kaliumjodid gefüllte Drexelflasche. Das freigemachte Jod wurde mit einer $\frac{1}{10}$ n.-Lösung von Natriumthiosulfat titriert, die Resultate sind unter A in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bereits bei Zusatz des Jodid-Jodatgemisches wird auch schon ohne Kochen eine Menge Jod freigemacht, und um zu sehen, bis zu welcher Grenze die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, führten wir eine Reihe von Versuchen aus, bei denen das Jod sogleich mit Natriumthiosulfat entfernt wurde und die Lösung sodann nach zweistündigem Stehen mit Natriumthiosulfat titriert wurde, so daß die Gesamtmenge des letzteren ein Maß für das bei der Reaktion freigemachte Jod und für das vorhandene Zinn ist. Die Resultate sind unter B in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 6.

SnCl_4 2KCl in g	KJ in g	KJO_3 in ccm	Zeit in Minut.	Cr. N/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	J in g	Ber. SnO_2 in g	Gef. SnO_2 in g	Differ. in g
A								
0.25	1.0	15	40	24.37	0.3137	0.0932	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.32	0.3130	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.33	0.3132	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.35	0.3134	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	40	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	40	24.36	0.3135	0.0933	0.0931	+0.0002
B								
0.25	1.0	15	120	24.37	0.3137	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	120	24.35	0.3134	0.0933	0.0931	+0.0002
0.25	1.0	15	120	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.28	0.3125	0.0930	0.0931	-0.0001
0.25	1.0	15	120	24.31	0.3130	0.0931	0.0931	±0.0000
0.25	1.0	15	120	24.32	0.3130	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.34	0.3133	0.0932	0.0931	+0.0001
0.25	1.0	15	120	24.33	0.3132	0.0932	0.0931	+0.0001

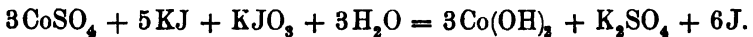
Die Ergebnisse unter A zeigen, daß Stannichlorid in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches vollständig hydrolysiert wird und daß

das beim Kochen frei gemachte Jod ein Maß für das vorhandene Zinn abgibt.

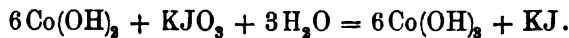
Die Zahlen unter B lassen erkennen, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gleichfalls vollständige Hydrolyse eintritt, wenn man das zuerst freigemachte Jod aus der Reaktionssphäre entfernt und das Gemisch 2 Stunden vor der Endtitration stehen läßt.

Kobalt.

Wird Kobaltsulfat längere Zeit mit dem Jodid-Jodatgemisch gekocht, so wird es unter Abscheidung von Jod in solchem Maße hydrolysiert, daß die folgende Gleichung den Charakter der anfänglichen Reaktion wiedergibt.



Unter den Versuchsbedingungen ist Kaliumjodat im Überschuß vorhanden und übt auf Kobaltohydroxyd einen oxydierenden Einfluß aus, indem sich schwarzes Kobaltihydroxyd auf folgende Weise bildet.



Nach Filtration und Waschen des Niederschlages und Auflösen in Salpetersäure konnte kein Niederschlag mit Baryumchlorid in dieser Lösung erhalten werden, woraus sich ergibt, daß die Hydrolyse vollständig verläuft.

Den Gehalt meiner Lösung fand ich durch Elektrolyse mit einem rotierenden Platintiegel als Kathode, wobei 3 g Ammoniumsulfat für 25 ccm der mit 25 ccm verdünnten Kobaltsulfatlösung verwendet, und während 30 Minuten mit 1 Ampère elektrolysiert wurde. Folgendes sind die Ergebnisse.

Tabelle 7.

CoSO_4 in ccm	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in g	Zeit in Min.	Co in g	SO_3 in g	J in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
25	3	30	0.0528	0.0710	0.2250	0.2242
25	3	30	0.0525	0.0706	0.2237	
25	3	30	0.0524	0.0705	0.2234	
25	3	30	0.0527	0.0709	0.2247	
25	3	30	0.0526	0.0707	0.2240	
25	3	30	0.0527	0.0709	0.2247	

Als wir abgemessene Mengen von Kobaltsulfat mit Kaliumjodid und Kaliumjodat im Wasserstoffstrom erhitzten und das Jod in einer mit Jodkalium beschickten DREXELschen Flasche auffingen, ergaben sich die folgenden Werte:

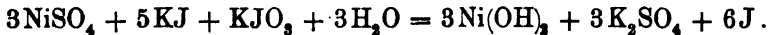
Tabelle 8.

CoSO ₄ in ccm	KJ in g	KJO ₃ in ccm	Zeit in Stunden	Cr. N/10- Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	Ber. Jodwert in g	Jodwert des angewandt. CoSO ₄ in g	Differenz in g
25	1.0	15	4	17.80	0.2244	0.2242	+0.0002
25	1.0	15	3 1/2	17.78	0.2242	0.2242	±0.0000
25	1.0	15	3 1/2	17.75	0.2238	0.2242	-0.0004
25	1.0	15	4	17.79	0.2243	0.2242	+0.0001
25	1.0	15	4	17.79	0.2243	0.2242	+0.0001
25	1.0	15	4	17.78	0.2242	0.2242	±0.0000

Zu bemerken ist, daß der durch Einwirkung des Jodid-Jodatgemisches auf die Kobaltsulfatproben erhaltene Jodwert dem Jodäquivalent des elektrolytisch bestimmten Kobalts sehr nahe kommt, woraus sich ergibt, daß er ein genaues Maß des Kobalts im vollständig hydrolysierten Kobaltsulfat von richtiger Zusammensetzung ist. —

Nickel.

Nickelsulfat wird ebenso wie das Kobaltsalz in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches nach beträchtlicher Zeit hydrolysiert und liefert dabei Jod, das ebenso aufgefangen und bestimmt werden kann und dann als Maß für das vorhandene Nickel dient. Das bei der Reaktion gebildete Nickelhydroxyd bleibt zurück, wird jedoch nicht von Kaliumjodat in neutraler Lösung oxydiert und demnach enthält die folgende Gleichung die Endprodukte der Reaktion.



Den Gehalt der untersuchten Lösung erhielten wir durch Elektrolyse. Zu 25 ccm Nickelsulfatlösung in einem Gefäß von entsprechender Größe wurde dieselbe Menge Wasser und 3 g Ammoniumsulfat hinzugefügt, worauf durch einen Strom von 1 Ampère das Nickel in 30 Minuten auf einem rotierenden Platintiegel niedergeschlagen wurde.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 9.

NiSO ₄ in ccm	(NH ₄) ₂ SO ₄ in g	Zeit in Min.	Ni in g	SO ₃ in g	J in g	Mittel d. ganzen Reihe in g
25	3	30	0.0520	0.0709	0.2246	0.2255
25	3	30	0.0523	0.0713	0.2260	
25	3	30	0.0521	0.0711	0.2252	
25	3	30	0.0523	0.0713	0.2260	
25	3	30	0.0522	0.0712	0.2255	

25 ccm der Nickelsulfatlösung wurden aus einer Bürette in eine Voitflasche gebracht und mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 15 ccm Kaliumjodatlösung (3 g im Liter) versetzt. Nach 3stündigem Erhitzen im Wasserstoffstrom, welcher das freigemachte Jod in die mit 3 g Kaliumjodid und Wasser beschickte Drexelflasche über treiben sollte, wurde das Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke titriert. Folgendes sind die Ergebnisse:

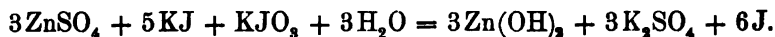
Tabelle 10.

NiSO ₄ in ccm	KJ in g	KJO ₃ in ccm	Zeit in Stunden	Cr. N/10- Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	Ber. J in g	Jodwert d. NiSO ₄ in g	Differenz in g
25	1.0	15	3	17.87	0.2254	0.2255	-0.0001
25	1.0	15	3	17.88	0.2256	0.2255	+0.0001
25	1.0	15	3	17.84	0.2250	0.2255	-0.0005
25	1.0	15	3	17.87	0.2254	0.2255	-0.0001
25	1.0	15	3	17.83	0.2249	0.2255	-0.0006

Es zeigt sich also, daß Nickelsulfat in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches vollkommen hydrolysiert wird, und daß das Nickel aus Nickelsulfat der theoretischen Zusammensetzung durch das bei der Einwirkung des Salzes auf das Jodid-Jodatgemisch freigemachte Jod bestimmt werden kann.

Zink.

Zinksulfat wird in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches hydrolysiert und die Reaktion verläuft vermutlich nach der folgenden Gleichung:



Es wurde von Zinksulfat eine Lösung hergestellt, die 20 g des Salzes im Liter enthielt. Ihren Gehalt fanden wir aus dem elektrolytisch gefällten Zink und aus dem Gewicht des durch Baryumchlorid ausgefällten Baryumsulfats.

Bei der Elektrolyse wurden 25 ccm für jede Bestimmung aus einer Bürette in ein Becherglas passender GröÙe gebracht, 3 g Natriumacetat und 1 ccm Essigsäure hinzugefügt und die Lösung unter Anwendung eines rotierenden Platintiegels als Kathode 30 Minuten lang mit 1 Ampère elektrolysiert, worauf der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen wurde.

Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 11.

Zink-sulfat in ccm	Natrium- acetat in g	Essig- säure in ccm	Strom- stärke in Amp.	Zeit in Minut.	Zink in g	Äquivalent des SO_2 in g
25	3	1.0	1.0	30	0.1153	0.1413
25	3	1.0	1.0	30	0.1146	0.1405
25	3	1.0	1.0	30	0.1149	0.1408
25	3	1.0	1.0	30	0.1147	0.1406

Die ganze Reihe gibt als Mittel 0.1408 g SO_2 als Äquivalent des Zinks.

Den Gehalt an Schwefelsäuren fanden wir durch Fällung mit Baryumchlorid als Baryumsulfat. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 12.

Zinksulfat in ccm	BaCl_2 in ccm	Gef. BaSO_4 in g	SO_2 Äquivalent in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	10	0.4109	0.1408	} 0.1408
25	10	0.4113	0.1410	
25	10	0.4101	0.1406	
25	10	0.4105	0.1407	

Die Bestimmung des Zinks und des Baryumsulfats ergab im Mittel denselben Gehalt an gebundener Schwefelsäure.

Beim Erhitzen der Zinklösung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat wurde Jod frei, dessen Mengen in der fol-

genden Tabelle nach der Titration mit Natriumthiosulfat zusammengestellt sind.

Tabelle 13.

Zink- sulfat in ccm	KJ in g	KJO ₄ in ccm	Zeit in Stdn.	Cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ in ccm	J in g	SO ₃ - Äquival. in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	1.0	15	1/2	27.8	0.3557	0.1123	} 0.1125
25	1.0	15	1/2	28.0	0.3582	0.1130	
25	1.0	15	3	27.8	0.3557	0.1123	
25	1.0	15	3	27.8	0.3557	0.1123	

Aus diesen Werten ergibt sich, daß die Hydrolyse des Salzes aufhört, bevor alle SO₃-Radikale entfernt sind.

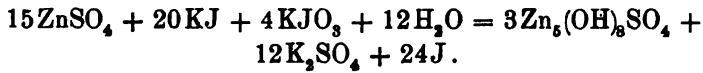
Bei einer anderen Versuchsreihe wurde wieder die Lösung in einem ERLÉNMEYER-Kolben mit dem Jodid-Jodatgemisch gekocht, bis alles Jod, welches bei der Reaktion sichtbar frei wurde, ausgetrieben war, worauf der Niederschlag filtriert, gewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann mit Baryumchlorid behandelt wurde. Das gefundene Baryumsulfat, das über Asbest abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen wurde, entsprach fast vollständig der Sulfatmenge, die bei den früheren Versuchen sich der Hydrolyse entzogen hatte.

Tabelle 14.

Zink- sulfat in ccm	KJ in g	KJO ₄ in ccm	Zeit in Stdn.	BaCl ₂ in ccm	Gef. BaSO ₄ in g	SO ₃ - Äquival. in g	Mittel der ganzen Reihe in g
25	1.0	15	3/4	10	0.0817	0.0280	} 0.0280
25	1.0	15	3/4	10	0.0812	0.0278	
25	1.0	15	3 1/2	10	0.0821	0.0282	
25	1.0	15	3 1/2	10	0.0814	0.0279	

Aus den Ergebnissen der Tab. 12 u. 13 folgt, daß Zinksulfat in Gegenwart von Jodid-Jodatgemisch nicht vollständig hydrolysiert wird; im Mittel geht die Hydrolyse nur bis 80.13 %. Das basische Sulfat enthält 5 Zn auf 1 SO₄ und ist in seiner Zusammensetzung so bestimmt, daß aus dem freigemachten Jod der Zinkgehalt mit Genauigkeit berechnet werden kann.

Die Reaktion der Hydrolyse kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Von den verschiedenen erwähnten Metallsulfaten ist Zinksulfat das einzige, welches nicht in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches mehr oder weniger leicht vollständig hydrolysiert wird. —

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Über eine neue Darstellungsform der wässerigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 14 Figuren im Text.

Zur bildlichen Darstellung der wässerigen Lösungen zweier gleichioniger Salze M_1S und M_2S bezieht man sich auf Formeln von der Form $1000H_2O; xM_1S; yM_2S$ und trägt die beiden Werte von x und y als Ordinaten in einem rechtwinkligen Achsensystem auf.

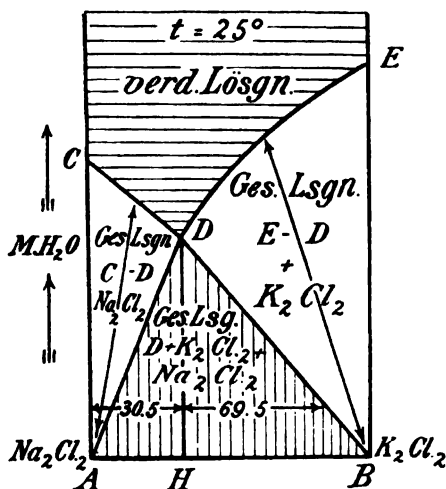


Fig. 1.

Punkte des rechteckigen Flächenraumes oberhalb AB sämtliche Mischungen, welche sich durch Formeln der Art $100M H_2O; xM_1S; (100 - x) M_2S$ ausdrücken lassen, bildlich dargestellt.

An Stelle der angegebenen kann man eine Formel von der Form $100M H_2O; xM_1S; (100 - x) M_2S$ setzen. Teilt man also die Strecke $AB = 100$ (s. Fig. 1) im Punkte H im Verhältnis $x : (100 - x)$, so stellen die einzelnen Punkte von AB bei veränderlichem Werte x bekanntlich alle mögliche Mischungen von M_1S und M_2S dar. Wird in H die Zahl M senkrecht bis D abgetragen, indem man eine beliebige Längeneinheit zugrunde legt, so werden durch

Durch diese Darstellung ist erreicht, daß man sämtliche wässerigen Lösungen mit Ausnahme derjenigen Lösung, für welche $M = \infty$ ist (also das reine Wasser) graphisch darstellen kann. Trägt man als Ordinate nun auch noch nicht direkt die Zahl M auf

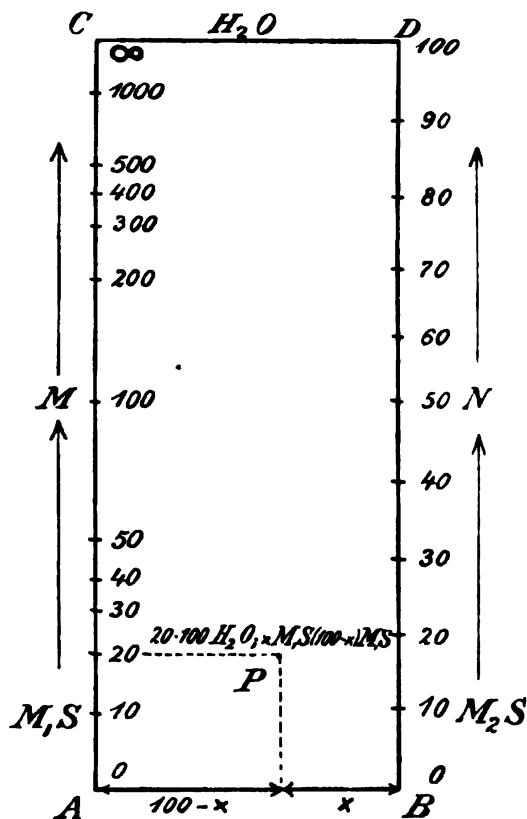


Fig. 2.

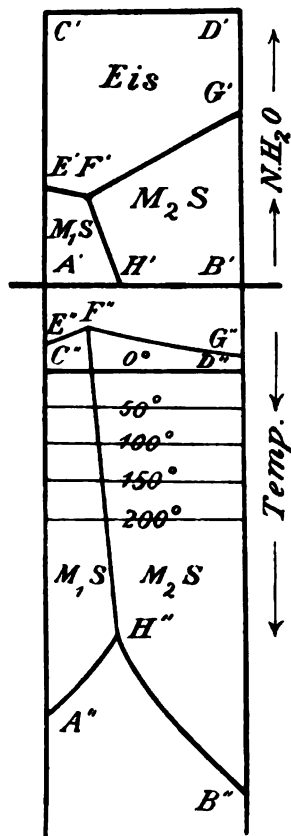
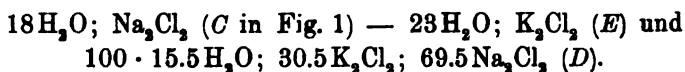


Fig. 3.

sondern eine gewisse Zahl N , welche sich aus dieser nach der Formel $N = \frac{100 M}{100 + M}$ berechnen läßt, so wird für den Fall, daß $M = \infty$ wird, $N = 100$ und man ist imstande, durch ein Rechteck oder Quadrat (s. Fig. 2) mit der Grundlinie $A - B$ sämtliche Mischungen von Wasser und den beiden Salzen graphisch darzustellen. Die Kanten $A - C$ und $B - D$ dieses Rechtecks geben alsdann die wässerigen Lösungen je eines der Salze wieder, während die wässerigen Lösungen von Gemischen durch Punkte innerhalb des Recht-

eckes dargestellt werden. Rechnet man sich nach diesem Schema, um ein Beispiel heranzuziehen, die gesättigten Lösungen von Gemischen von Kochsalz und Chlorkalium mit Wasser um, so erhält man für 25°, wenn x und M auf halbe Moleküle abgerundet werden, folgende Zahlen:



Diese Figur gibt auf der Linie CD diejenigen Lösungen wieder, welche an Kochsalz und auf der Linie ED diejenigen, welche an Chlorkalium gesättigt sind. Der Punkt D stellt in Übereinstimmung mit den Forderungen der Phasenregel die einzige Lösung dar, welche bei der gewählten Temperatur gleichzeitig an Chlorkalium und Kochsalz gesättigt ist. Oberhalb des Linienzuges CDE befinden sich die ungesättigten Lösungen und unterhalb der Linie FG stellen die Punkte des Rechteckes $ABFG$ Mischungen der festen Salze Chlorkalium und Chlornatrium mit der bei 25° gesättigten Lösung D dar. Punkte, welche in den Dreiecken CDA und EDB liegen, stellen Mischungen eines der festen Salze Chlornatrium oder Chlorkalium mit der gesättigten Salzlösung dar, für welche das Verhältnis von Wasser zu dem zweiten Salze, an welchem die Lösung nicht gesättigt, das gleiche ist wie für den gewählten Punkt innerhalb der Dreiecke. Dieses Verhalten wird durch die Doppelpfeile ausgedrückt. Innerhalb des Dreieckes ADB hat man die Lösung D im Gleichgewicht mit beiden Salzen.

Anstatt den Wassergehalt als Ordinate aufzutragen und für verschiedene Temperaturen das Sättigungsbild, welches sich alsdann ergibt, zu konstruieren, kann man in einer anderen Darstellung auch die Temperatur T als Ordinate auftragen und sich unter Bezugnahme auf diese unter Angabe des Wassergehaltes ein anschauliches Bild der Sättigungsverhältnisse zweier Salze mit gleichem Ion machen (s. Fig. 3). Dadurch, daß man die Linie $A - B$, welche die Zusammenstellung darstellt, als Achse nimmt, auf welche man nach oben den Wassergehalt (bezw. die Zahl N) und das dazu gehörige Sättigungsbild konstruiert, und nach unten die Temperatur und das hierzu gehörige Bild zeichnet, ist man imstande, diese beiden für eine gemischte Lösung wichtigsten Faktoren leicht miteinander in Beziehung zu bringen. Die Darstellung setzt sich kontinuierlich bis zu den Schmelzen der Salze und ihrer Mischungen fort.

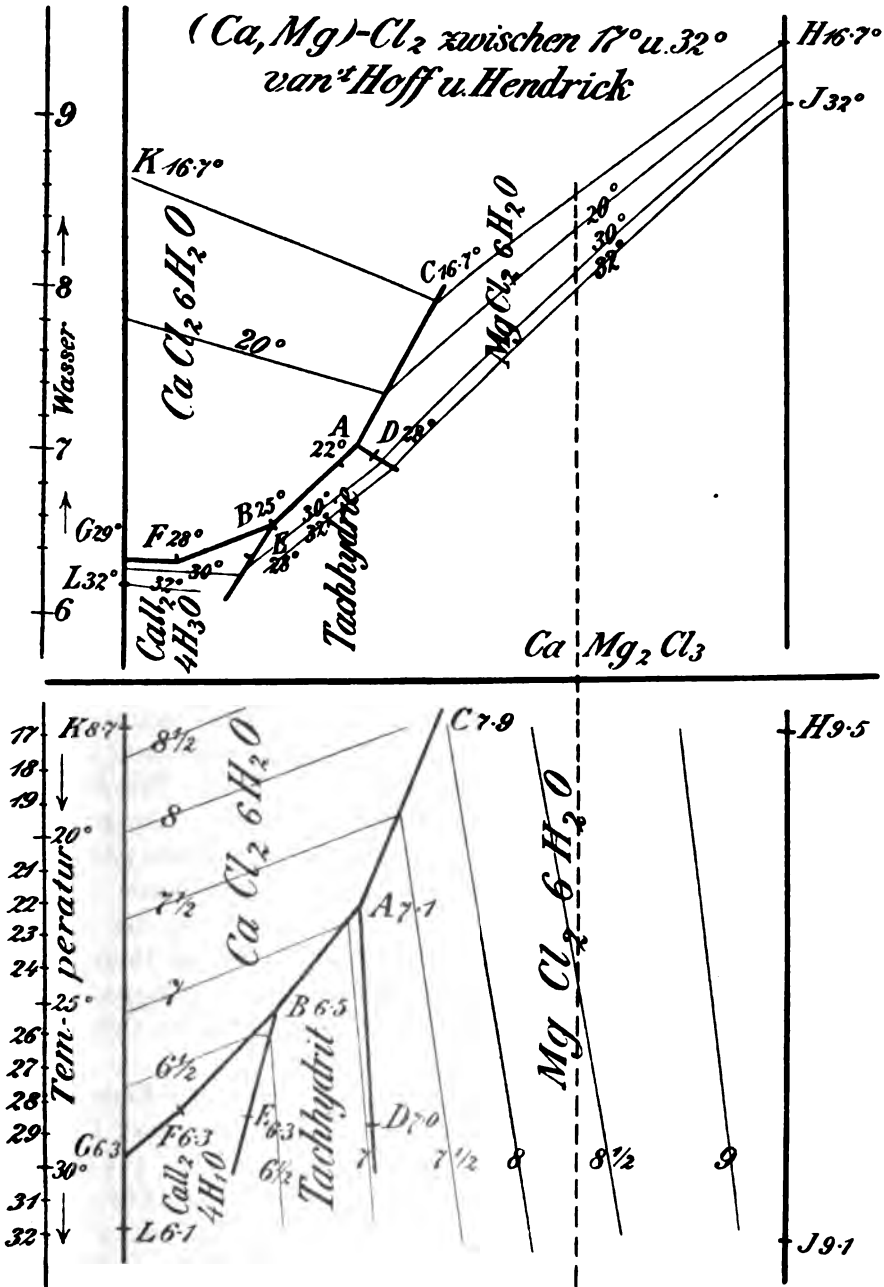


Fig. 4.

Als Beispiel sind in Fig. 4 und Tabelle 1 die gesättigten Lösungen der Mischungen von Calcium- und Magnesiumchlorid zwischen den Temperaturen 16 und 34° nach den bekannten Untersuchungen von VAN'T HOFF und HENDRIK¹ auf dieses Schema umgerechnet. Die in das Diagramm eingetragenen Zahlen stellen bei dem Temperaturdiagramm den Wassergehalt für 100 Molekülproz. der Salze bzw. ihrer Mischungen und bei dem auf den Wassergehalt bezüglichen Diagramm die Temperaturen dar. Die Lage einer

Tabelle 1.

Gesättigte Lösungen von $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Cl}_2$ zwischen 16° und 34°.				
100 $M \text{H}_2\text{O}$; $x \text{MgCl}_2$; $(100 - x) \text{CaCl}_2$.				
	Temp. in °	$x \text{MgCl}_2$	$(100 - x) \text{CaCl}_2$	$M \text{H}_2\text{O}$
A	21.95	84.5	65.5	7.1
B	25	23	77	6.5
C	16.7	47	53	7.9
D	28.2	87	63	7.0
E	28.2	19	81	6.3
F	28.2	8.5	91.5	6.3
G	29.44	—	100	6.3
H	16.7	100	—	9.5
I	32	100	—	9.1
K	16.7	—	100	8.7
L	32	100	—	6.1

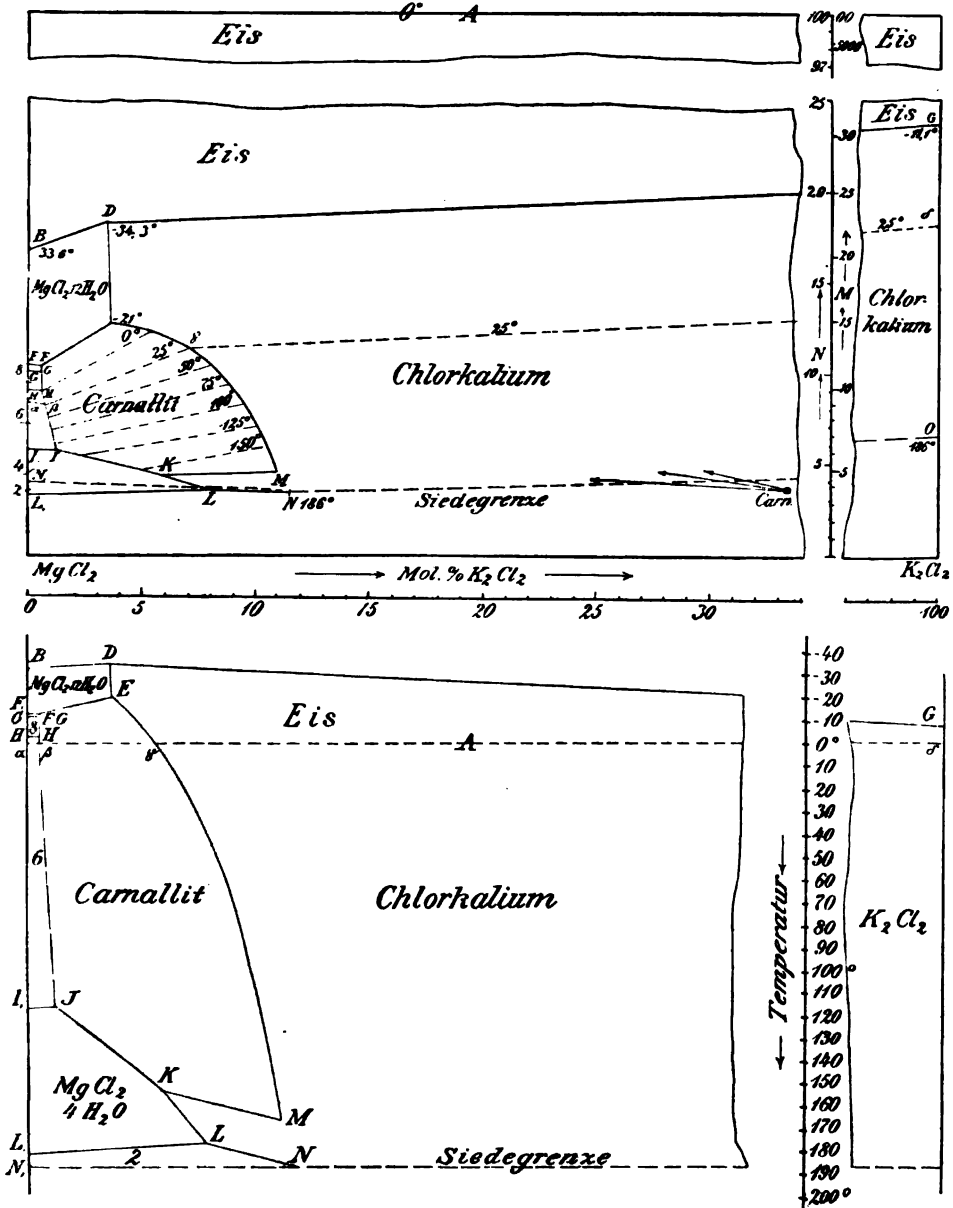
Lösung, welche CaCl_2 und MgCl_2 nach dem Molekülverhältnis, des Tachydrits ($\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) enthält, ist durch eine punktierte Linie gezeichnet, und man sieht aus dem Sättigungsfelde des Tachydrits, daß dieses bei den angegebenen Temperaturen stets inkongruent gesättigte Lösungen darstellt. Jede der beiden Figuren gibt für sich eine eindeutige Darstellung der Sättigungsverhältnisse, wenn jedem Punkte in der Darstellung mit H_2O als Ordinaten die Temperaturen und in der Darstellung mit den Temperaturen als Ordinaten der Wassergehalt hinzugefügt wird. Die interpolierten Werte sind in der Fig. 4 eingezeichnet. Die Darstellung mit T als Ordinate ist in dem gewählten Beispiele anschaulicher.

In der nächsten Figur 5 ist das Existenzgebiet des Karnallits dargestellt, wie es sich unter Umrechnung der Zahlen von VAN'T HOFF und MEIERHOFFER² nach dem erörterten Schema darstellt. Aus demselben geht auch hervor, daß man durch dieses Schema auch Lösungen darstellen kann, deren Dampfdruck den atmosphärischen Druck übersteigt, und daß man imstande wäre, auch ein Sättigungsbild

¹ *Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften, Berlin*, S. 514.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 1898, 2743; 1899, 3096.

sämtlicher Lösungen, bei höherer Temperatur und dem betreffenden Dampfdruck derselben bis zu den Schmelzpunkten, der reinen Salze von Chlorkalium und Chlormagnesium und ihrer Gemische darzu-



stellen. Vorausgesetzt ist hierbei, daß bei höherer Temperatur keine Zersetzung von MgCl_2 durch H_2O erfolgt, und daß die Temperaturen nicht so hoch werden, daß in den Mischungen für das Wasser kritische Erscheinungen auftreten. Tabelle 2 gibt die umgerechneten Zahlen (abgerundet).

Tabelle 2.

Lösungen von $(\text{K}_x, \text{Mg})\text{Cl}_2$ bis zur Siedegrenze.

$100 \text{ M H}_2\text{O}$; $x \text{ MgCl}_2$; $(100 - x) \text{ K}_2\text{Cl}_2$.

	Temp. in °	$x \text{ MgCl}_2$	$(100 - x) \text{ K}_2\text{Cl}_2$	$\text{M H}_2\text{O}$	$N = \frac{100 M}{M + 100}$
A	0	unbestimmt		∞	100
B	-33.6	100	—	20.5	17
C	-11.1	—	100	33.5	25
D	-34.3	96.5	3.5	22.5	18.5
E	-21	96.5	3.5	14.5	13
F ₁	-16.4	100	—	12	10.5
F	-16.6	ca. 100	wenig	ca. 12	ca. 10.5
G ₁	-16.8	100	—	11.5	10
G	-16.9	ca. 100	wenig	ca. 11.5	ca. 10
H ₁	-3.4	100	—	10	9
H	ca. -3.4	ca. 100	wenig	ca. 10	ca. 9
I ₁	116.67	100	—	6	6
I	115.7	98.5	1.5	6	6
K	152.5	94.5	5.5	5	4.5
L ₁	181	100	—	3.5	3.5
L	176	92	8	4	3.5
M	167.5	89	11	5.5	5
N ₁	186	100	—	4	4
N	186	88.5	11.5	3.5	3.5
O	186	—	100	10	9.5
Carn.	—	66.5	33.5	4	4
α	25	100	—	9.5	8.5
β	25	99.5	0.5	9.5	8.5
γ	25	93	7	12.5	11.5
δ	25	—	100	22.5	18.5

Auch für Lösungen dreier gleich-ioniger Salze in Wasser kann man in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, eine Darstellungsform gewinnen. Die wässerigen Lösungen derselben lassen sich in der üblichen Weise durch Formeln der Art $1000 \text{ H}_2\text{O}$; $a \text{ M}_1\text{S}$; $b \text{ M}_2\text{S}$; $c \text{ M}_3\text{S}$ darstellen, oder, wenn man diese in analoger Weise umrechnet, $100 \text{ M H}_2\text{O}$; $x \text{ M}_1\text{S}$; $y \text{ M}_2\text{S}$; $(100 - x - y) \text{ M}_3\text{S}$. Die Molekülsumme der Salze ist in der zweiten Formel gleich 100.

Man kann jede Mischung dreier gleichioniger Salze für sich in bekannter Art durch ein Dreieck darstellen. Errichtet man jetzt in den bezüglichen Punkten Ordinaten, welche man unter Zugrundelegung irgend einer Masseneinheit für M dieser Zahl gleichmacht, so erhält man auf diese Weise in einem dreiseitigen Prisma eine

räumliche Darstellung sämtlicher Mischungen dreier gleichioniger Salze mit Wasser. Auch diejenige Lösung, welche gar kein Salz mehr enthält (also das reine Wasser) läßt sich in der Darstellung

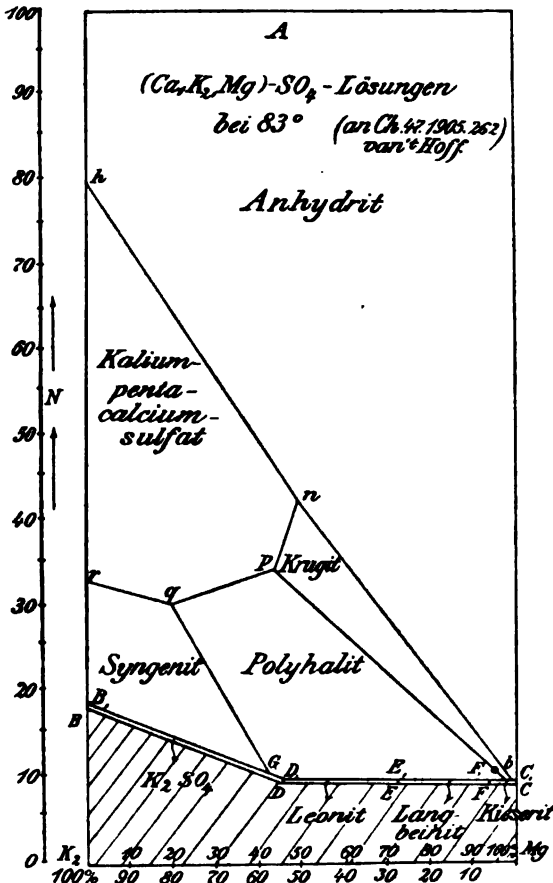


Fig. 6.

wiedergeben, wenn man als Ordinate die Zahl N nimmt, welche mit M durch die Gleichung $N = \frac{100 M}{100 + M}$ verbunden ist.

Man kann nun in einer anderen räumlichen Darstellung als vorhin, indem man jetzt die Temperatur als Ordinate aufträgt, ein dreiseitiges Prisma erhalten, welches sämtliche Sättigungsverhältnisse der Salze im Wasser, vom Gefrierpunkte des Eises bis zu dem kryohydratischen Punkt herunter und von diesem bis zu dem

Tabelle 3.

(Ca, Mg, K₂)SO₄ bei 88°.

100 M H₂O; x K₂; y Mg; (100 - x - y) Ca - 100 SO₄

	x K ₂ SO ₄	y MgSO ₄	M H ₂ O	$N = \frac{100 M}{M + 100}$
A	unbestimmt		∞	100
B	100	—	21.5	17.5
C u. C'	—	100	10	9
D u. D'	54.5	45.5	10.5	9.5
E u. E'	27.5	72.5	11	10
F u. F'	93.5	6.5	10.5	9.5
G	58	43	12.5	11
b	1	99	10.5	9.5
h	100	—	400	80
n	51.5	48.5	74	42.5
o	1	99	10.5	9.5
p	56.5	13.5	53	34.5
q	80.5	19.5	43.5	30.5
r	100	—	55	33.5

Schmelzpunkte hinauf, räumlich darstellt. In diesem Schema lassen sich beispielsweise die Sättigungsverhältnisse der Mischungen der Chloride von Kalium, Calcium und Magnesium wiedergeben, wobei man also für die verschiedenen Temperaturen verschiedene Gebiete der Sättigung an Carnallit, Tachydril oder den einfachen Salzen erhalte. In Fig. 6 sind als Beispiel die Sättigungsfelder der Sulfate von Ca — Mg — K₂ bei 83° dargestellt. Der Gehalt an Ca ist mit Ausnahme der Lösung, welche allein an CaSO₄ gesättigt ist, verschwindend klein. Das Sättigungsschema mit N als Ordinate läßt sich also mit großer Annäherung für diese Temperatur statt durch ein dreiseitiges Prisma, nur durch die eine Seitenfläche wiedergeben. Genommen liegen jedoch nur die Punkte $BCDEF$ in der Rechteckebene.

Dieselbe Darstellungsform ist auch vorzüglich geeignet, die Sättigungsverhältnisse reziproker Salzpaare zum Ausdruck zu bringen. Eine Lösung zweier reziproker Salzpaare wird in der bisher üblichen Weise ausgedrückt, durch eine Formel $1000\text{H}_2\text{O} \cdot a\text{M}_1\text{S}_1 \cdot b\text{M}_2\text{S}_1 \cdot c\text{M}_1\text{S}_2$. Unter Berücksichtigung der Formelgleichung $\text{M}_1\text{S}_1 + \text{M}_2\text{S}_2 = \text{M}_1\text{S}_2 + \text{M}_2\text{S}_1$ können auch statt der vorgenannten drei Salze irgend welche drei andere Salze dieser Gleichung benutzt werden. Schreibt man die Sättigung in der Form $100\text{M H}_2\text{O}; x\text{M}_1; (100-x); \text{M}_2, y\text{S}_1; (100-y)\text{S}_2$, so läßt sich durch eine derartige Gleichung, ebenso wie durch die vorhergehende, eine jede Lösung darstellen und diese Formel hat auch noch den Vorzug, daß sie sich nicht auf irgend welche be-

stimmte Salze bezieht, sondern nur die Ionen als solche berücksichtigt. Die Summe der positiven und negativen Ionen ist, wie dieses ja selbstverständlich, dieselbe und zwar in dem gewählten Falle gerade 100. Man kann, wie dieses auch bei den Schmelzverhältnissen reziproker Salze geschieht, zur Darstellung ein Quadrat heranziehen, um die Sättigungsverhältnisse der wässrigen Lösungen

Sättigungsfelder und Kristallisationsbahnen der bei 25° gesättigten Lösungen von $(K_2; Mg) - (Cl_2; SO_4)$.

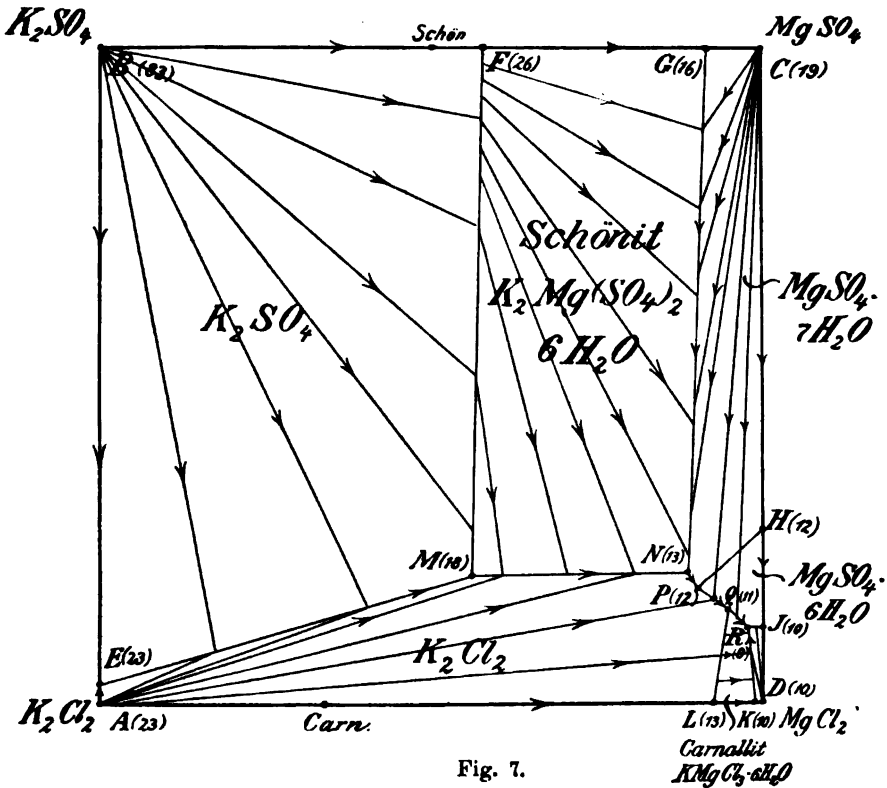


Fig. 7.

darzustellen. Zu dem Zwecke ist es nun erforderlich, in dem Punkt des Quadrates, welches der gewünschten Mischung der Salze entspricht, die Zahl M als Ordinate aufzutragen. Unter Benutzung der schon mehrfach erwähnten Gleichung $N = \frac{100 M}{100 + M}$ ist man imstande, auch die verdünnten Lösungen bis zum reinen Wasser hin in die Darstellung hineinzuziehen. Wählt man für $N = 100$, als

Einheitsmaßstab noch die gleiche Länge, welche man für die Quadratseite zugrunde gelegt hat, so erhält man jetzt einen Würfel, welcher sämtliche Lösungen vom reinen Wasser bis zu den reinen Salzen und ihren Mischungen darstellt.

Die senkrechten Kanten des Würfels stellen die Lösungen eines Salzes im Wasser dar, die senkrechten Seitenflächen die Lösungen der Mischungen je zwei gleichioniger Salze im Wasser, die untere

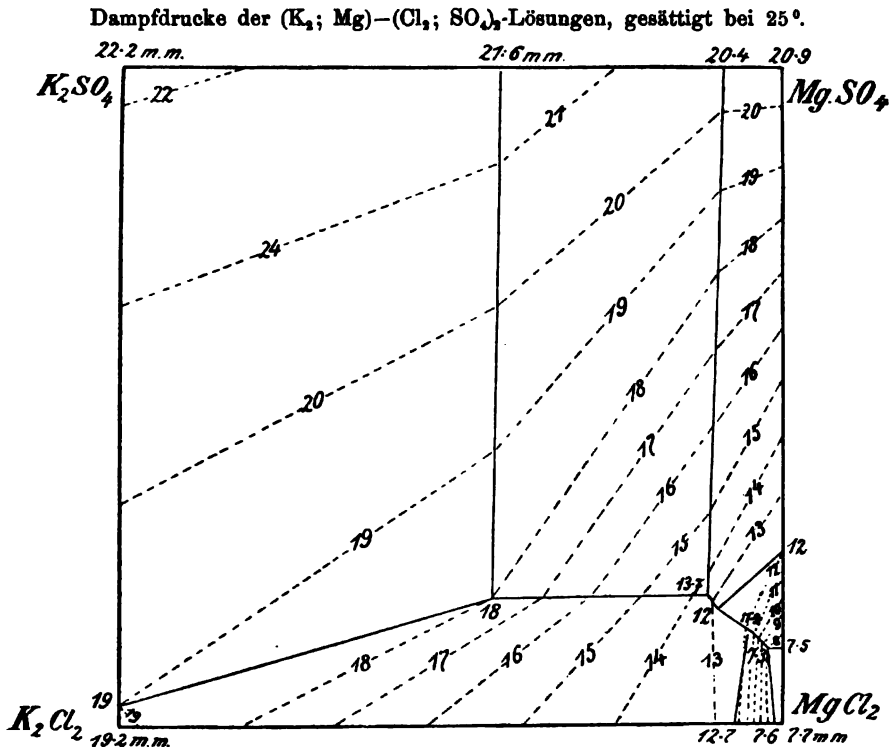


Fig. 8.

Fläche des Würfels gibt die Schmelzverhältnisse der reziproken Salze wieder und die obere Fläche ist die Fläche des reinen Wassers. Im Inneren des Würfels hat man alsdann alle möglichen Mischungen von Wasser mit diesen Salzen. An dem Beispiel des Chlorkaliums und Magnesiumsulfats für 25° erkennt man in den Figuren 7 und 8, welcher Art ein derartiges Diagramm für eine bestimmte Temperatur ist. In der Fig. 7 ist der Wassergehalt M den betreffenden untersuchten Punkten als Zahl beigelegt. Den gesättigten Lösungen

Tabelle 4.

Gesättigte Lösungen (K_2 —Mg) — (Cl_2 — SO_4) bei 25°.

100 MH_2O ; $a K_2$; $(100-a) Mg$; $b Cl_2$; $(100-b) SO_4$.

	MH_2O	$a K_2$	$b Cl_2$
<i>A</i>	22.7	100	100
<i>B</i>	83.3	100	—
<i>C</i>	19.1	—	—
<i>D</i>	9.3	—	100
<i>E</i>	23	100	96.5
<i>F</i>	26.3	42	—
<i>G</i>	15.6	8.5	—
<i>H</i>	11.3	—	88
<i>I</i>	8.5	—	88
<i>K</i>	9.5	1	100
<i>L</i>	12.8	7	100
<i>M</i>	17.5	44	81
<i>N</i>	12.5	11	80
<i>P</i>	11.7	9.5	82.5
<i>Q</i>	11.8	5	84.5
<i>R</i>	8.9	17.5	88.5

kann man auch irgend welche physikalische Größen beifügen und dadurch ein Gesamtbild derselben für die verschiedenen Lösungen erhalten. In Fig. 8 ist dieses mit den Dampfdrücken geschehen, wie dieselben sich bei geradliniger Interpolation aus den untersuchten Lösungen ergeben.

In Fig. 7 sind die Kristallisationsbahnen eingezeichnet. Dieselben erhält man in der Art, daß man in den Diagrammen denjenigen Punkt aufsucht, welcher einem bestimmten Salze zukommt und alsdann von diesem Punkt aus in dem Sättigungsfelde dieses Salzes Gerade zieht. Diese Kristallisationsbahnen sind im Gegensatz zu der üblichen Darstellung hier stets mathematisch genaue Geraden, während sie in der anderen räumlichen Darstellung (von bestimmten Ausnahmen abgesehen) nur angenähert Geraden sind. In dem gewählten Beispiele erkennt man ausgezeichnet, daß das Sättigungsfeld für den Bischoffit ein sehr geringes ist. Auch die Sättigungsfelder für Carnallit und Magnesiumsulfat-Hexahydrat sind nur sehr klein. Aus dem Diagramm lassen sich auch quantitativ die ausscheidenden Mengen bei isothermer Verdunstung ableiten. Ebenso erhält man aus den Kristallisationsbahnen ein Merkmal für die kongruent und inkongruent gesättigten Lösungen. Würde man die Sättigungsverhältnisse dieser beiden reziproken Salzpaäre auch

für andere Temperaturen untersuchen, und die sich ergebenden quadratischen Projektionen unter Benutzung einer Temperaturachse auftragen, so erhielte man ein Bild für die Mischungen dieser Salze mit Wasser bei den verschiedensten Temperaturen von den kryohydratischen Punkten aufwärts bis zu den Schmelzpunkten der reinen Salze.

Will man in ähnlicher Weise, wie bisher angegeben, auch die VANT' HOFF'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen in dieses Schema hineinziehen, so muß man ausgehen von einer Formel $100M \text{ H}_2\text{O}$; $a \text{ Mg}$; $b \text{ K}_2$; $(100 - a - b) \text{ SO}_4$; $c \text{ Na}_2$; $d \text{ Ca}$; $e \text{ Cl}_2$; die Zahlen $a b c d e$ müssen natürlich durch eine Gleichung $a + b + c + d = (100 - a - b) + e$ miteinander verbunden sein, da die Summe der positiven und negativen Ionen dieselbe sein muß. Die Zahl e ist daher in den Tabellen nicht aufgenommen. In der folgenden Darstellung wird Natrium und Calcium räumlich nicht zum Ausdruck gebracht, wie es auch in der sonst üblichen Darstellung nicht geschieht. Man könnte die Sättigungszahlen, welche für Na_2 und Ca gelten, höchstens als solche den betreffenden Punkten in der räumlichen Darstellung beifügen. Durch diese angegebene Formel lassen sich bei entsprechender Änderung der Zahlenwerte für a und b die Mischungen sämtlicher Kalium- und Magnesiumsalze darstellen. Handelt es sich um Lösungen, welche kein Calcium enthalten, so ist d gleich 0. Ist eine der Zahlen a oder b gleich 0, so hat man nur die schwefelsauren und salzsauren Salze eines der beiden Salze Kalium oder Magnesium; sind beide Zahlen a und b gleich 0, so hat man nur die schwefel- und salzsauren Salze des Natriums.

Da die Formel so gebildet ist, daß die Zahlenwerte für K_2 , Mg und SO_4 in summa 100 sind, so könnte man unter Zugrundelegung eines Dreiecks (XYZ Fig. 9) die Lösung $100M \text{ H}_2\text{O}$, $a \text{ Mg}$, $b \text{ K}$, $c' \text{ SO}_4$ durch den Punkt P ausdrücken, indem man M wiederum als Ordinate aufträgt. Ändert man die Werte von a , b und M , so kann man durch ein dreiseitiges Prisma sämtliche Lösungen darstellen. Der eine Eckpunkt (Y), welcher kein K_2 und SO_4 enthält, würde also als Projektion einer räumlichen Linie zu gelten haben, welche die Lösungen der Chloride von Magnesium bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz darstellt. Bei Anwesenheit von Calcium würden sich auf dieser Linie auch diejenigen Lösungen befinden, welche gleichzeitig die verschiedenen Chloride des Calciums bei gesättigten Kochsalzlösungen und des Doppelsalzes mit Magnesium (Tachydrits) ent-

halten. Der Punkt (X), welcher kein Mg und SO_4 enthält, würde diejenigen Lösungen darstellen, welche bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz Chlorkalium enthalten und, falls auch Calciumsalze berücksichtigt werden, auch die Chloride des Calciums. Der Punkt (Z), welcher kein Kalium und kein Magnesium enthält, stellt sich als die Projektion einer Linie dar, welche den Lösungen entspricht, die bei gleichzeitiger Sättigung an Kochsalz einen verschiedenen Gehalt an

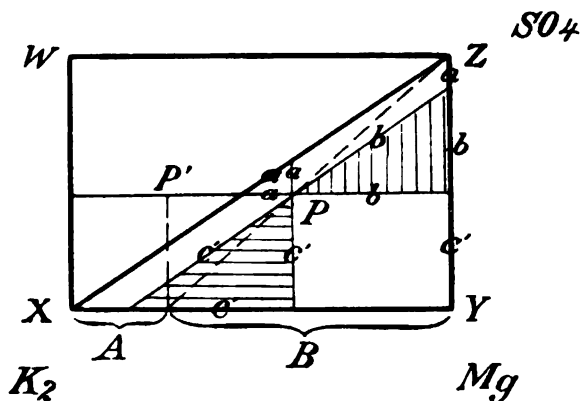


Fig. 9.

schwefelsaurem Natrium zeigen. Kommen hierbei auch Kalksalze in Frage, so stellt diese Linie Lösungen dar, welche zwischen einer an Chlorcalcium und Chlornatrium gesättigten Lauge ($M = \text{unendlich}$) und einer an schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium gesättigten Lauge liegen. Um nun nicht ein Dreieck als Basis zu haben, sondern ein Rechteck, berechnet man sich aus $a - b$ durch eine Gleichung $A = \frac{a \cdot 100}{a + b}$ und $B = \frac{b \cdot 100}{a + b}$. Die Zahlen A und B ergänzen einander zu 100. Man kann also in einer begrenzten Linie alle Werte zwischen A und B darstellen. Den Zusammenhang zwischen a , b und A , B stellt Fig. 9 dar. Das Rechteck $XWYZ$ stellt jetzt alle möglichen Mischungen der drei Komponenten K_2Mg und SO_4 dar.

Natrium und Chlor werden, wie schon mehrfach bemerkt, nur soweit herangezogen, als es nötig ist, die entsprechenden Ionen zu neutralen Salzen zu sättigen und gleichzeitig Sättigungen an Chlornatrium zu erzielen. Auch die Zahl, welche den Calciumgehalt angibt, kommt in der räumlichen Darstellung nicht zum Ausdruck. Die Tabellen 5 und 6 geben die umgerechneten Werte der Unter-

Tabelle 5.

Gesättigte Lösungen (K_2 , Mg ; Na_2 , Ca)-(Cl₂; SO₄) bei 25°.
100 M H₂O; a Mg; b K₂; (100-a-b) SO₄; c Na₂; d Ca; e Cl₂.

	a	b	100-a-b	M	$N = \frac{100 M}{M+100}$	c ¹	d ¹	$A = a \frac{100}{a+b}$	$B = b \frac{100}{a+b}$
	K ₂	Mg	SO ₄	H ₂ O	H ₂ O	Na ₂	Ca	K ₂	Mg
A	—	100	—	9.5	8.5	1	0.37	—	100
B	100	—	—	51.5	94	235	4.85	100	—
O	—	—	100	80.5	44.5	510	0.40	unbestimmt	—
D	0.5	99.5	—	9.5	8.5	1	0.36	0.5	99.5
E	7	93	—	13	11.5	3	0.34	7	93
F	82	—	18	41	29	195	0.12	100	—
G	42	—	58	40	28.5	235	0.08	100	—
H	—	46	54	27.5	21.5	135	0.11	—	100
I	—	54.5	45.5	13.5	12	35	0.00	—	100
J	—	87	13	11	10	4	0.21	—	100
K	—	90.5	9.5	10	9	3	0.12	—	100
L	—	95.5	4.5	9	8.5	1	0.21	—	100
M	22.5	55	22.5	16	18	37	0.13	29	71
N	21	58	21	14.5	12.5	28	0.13	26.5	73.5
P	11	72	17	11.5	10.5	12	0.14	13.5	86.5
Q	7	87	6	12	10.5	3	0.29	7.5	92.5
R	1	91	8	10	9	1	0.13	1.5	98.5
S	17.5	34.5	48	21.5	17.5	105	0.13	33.5	66.5
T	16.5	54.5	29	15.5	13.5	43	0.12	23	77
U	14.5	59	26.5	12.5	11	28	0.10	20	80
V	8.5	76	21.5	11.5	10.5	12	0.11	11	89
W	8	70.5	21.5	11	10	10	0.10	10.5	89.5
X	4	82	14	10.5	9.5	4	0.21	5	95
Y	2	88	10	16	9	2	0.21	2	98
Z	0.5	95	4.5	9	8.5	1	0.14	0.5	99.5
M.W. ²	6.7	70.5	22.8	60.5	37.5	305	12.7 ³	8.5	91.5
a	57.5	—	42.5	96.5	49	540	3.85	100	—
b	6	68.5	25.5	12	10.5	17	0.89	8	92
c	—	—	100	308	75.5	1760	7.6	unbestimmt	—
d	—	74	26	13	11.5	19	0.1	—	100
e	28	—	72	51.5	34	315	0.1	100	—
f	6.5	66	27.5	12	10.5	18	0.1	9	91
g	18	35	47	21.5	17.5	100	0.1	34	66
h	96.5	—	3.5	49.5	38	230	3.48	100	—
i	8	82	10	11.5	10.5	5	0.23	9	91
j	7	73.5	19.5	10.5	9.5	42	0.13	8.5	91.5
k	64	30	6	35.5	26	150	0.4	68	32
l	66	34	—	37.5	27	145	0.4	66	34
m	—	100	—	40	28.5	170	0.37	—	100
n	20	50	30	35	26	37	1.5	28.5	71.5
o	—	53.5	46.5	96	49	505	2.5	—	100
c'	—	—	100	1162	92	6450	100	unbestimmt	—
α	34.5	65.5	—	69	41	7	98	CaCl ₂ - K ₂ Cl ₂ - Carnallit	—
β	100	—	—	91	47.5	9	1330	CaCl ₂ - K ₂ Cl ₂	—
γ	wenig	ca. 100	wenig	28	22	3	342	Tachhydr.-CaCl ₂ -CaSO ₄	—
δ	wenig	ca. 100	wenig	19.5	16.5	2	176	Tachhydr.-MgCl ₂ -CaSO ₄	—
ε	wenig	ca. 100	—	19.5	16.5	2	176	MgCl ₂ -Tachhydr.-Karn.	—
η	wenig	ca. 100	—	28	22	3	342	Tachhydr.-Carn.-CaCl ₂	—
z	ca. 100	—	wenig	91	47.5	9	1330	K ₂ Cl ₂ -CaCl ₂ -CaSO ₄	—

¹ Für die Lösungen A—Z gilt d bei Sättigung an CaSO₄, statt d Ca kann wegen des geringen Wertes von d bei diesen in den Formeln auch d CaSO₄ geschrieben werden. — ² Bei Sättigung an Kochsalz. — ³ Als CaSO₄. — ⁴ Die Zahlen über 100 auf 5 abgerundet.

Tabelle 6.

Gesättigte Lösungen. (K_2 , Mg; Na_2 , Ca)–(Cl_2 – SO_4) bei 83°.100 M H_2O ; a Mg; b K_2 , (100–a–b) SO_4 ; c Na_2 ; d Ca; e Cl_2 .

	a	b	100–a–b	M	$N = \frac{100 M}{M + 100}$	e	d	$A = a \frac{100}{a+b}$	$B = b \frac{100}{a+b}$
	K_2	Mg	SO_4	H_2O		Na_2	Ca		
A	—	100	—	8.5		1		—	100
B	100	—	—	27		105		100	—
C	—	—	100	125		805		unbestimmt	
D	1.5	98.5	—	8.5		1		1.5	98.5
E	10	90	—	10		2		10	90
F	89.5	—	10.5	28		100		100	—
G	64.5	—	35.5	31		170		100	—
H	—	58.5	41.5	39.5		200		—	100
I	—	73.5	26.5	21.5		75		—	100
K	—	83.5	16.5	15		17		—	100
L	—	99	1	8		1		—	100
P	50.5	34.5	15	15.5		45		59.5	40.5
Q	11	84.5	4.5	8.5		5		11.5	88.5
R	14.5	80.5	5	10		11		15	85
S	52.5	17.5	30	23.5		115		75	25
V	38	37	25	14.5		50		50.5	49.5
W	35	41	24	14.5		44		41	59
Y	13	69.5	17.5	12		20		16	94
Z	1.5	97.5	1	8.5		1		1.5	98.5
b	99.8	—	0.2	32.5		105	66.5	100	—
f	94.5	—	5.5	34.5		145	0.5	100	—
g	83.5	—	16.5	25		115	0.1	100	—
k	—	81.5	18.5	13.5		24	0.4	—	100
f'	92.5	6.5	1	24		97	0.8	93.5	6.5
g'	77.5	10	12.5	24.5		110	0.3	88.5	11.5
k'	11	70.5	18.5	12		40	0.4	13.5	88.5
G'	53.5	17	29.5	23		110	0.2	75	25
F'	82	6.5	11.5	22		95	0.3	92.5	7.5
α	100	—	—	91	47.5	5	2260	100	—
β	28	72	—	26.5	21	1	575	28	72
γ	wenig	ca. 100	—	22	17	1	310	wenig	fast 100
δ	—	100	—	22	17	1	310	—	100
ϵ	wenig	ca. 100	—	sehr groß	fast 100	?	groß	wenig	ca. 100

suchungen von VANT' HOFF von 25° und 83° wieder. Für die Temperatur von 25° sind alsdann die Figg. 10 und 11 konstruiert. Die entsprechenden Kalksalze sind in dieselben eingefügt. Die seitlichen Figuren geben die Mischungen der Salze, welche auf den drei Seitenflächen des Rechtecks liegen, wieder, wobei aber auch, wie vorhin, nicht die Zahl M,

10*

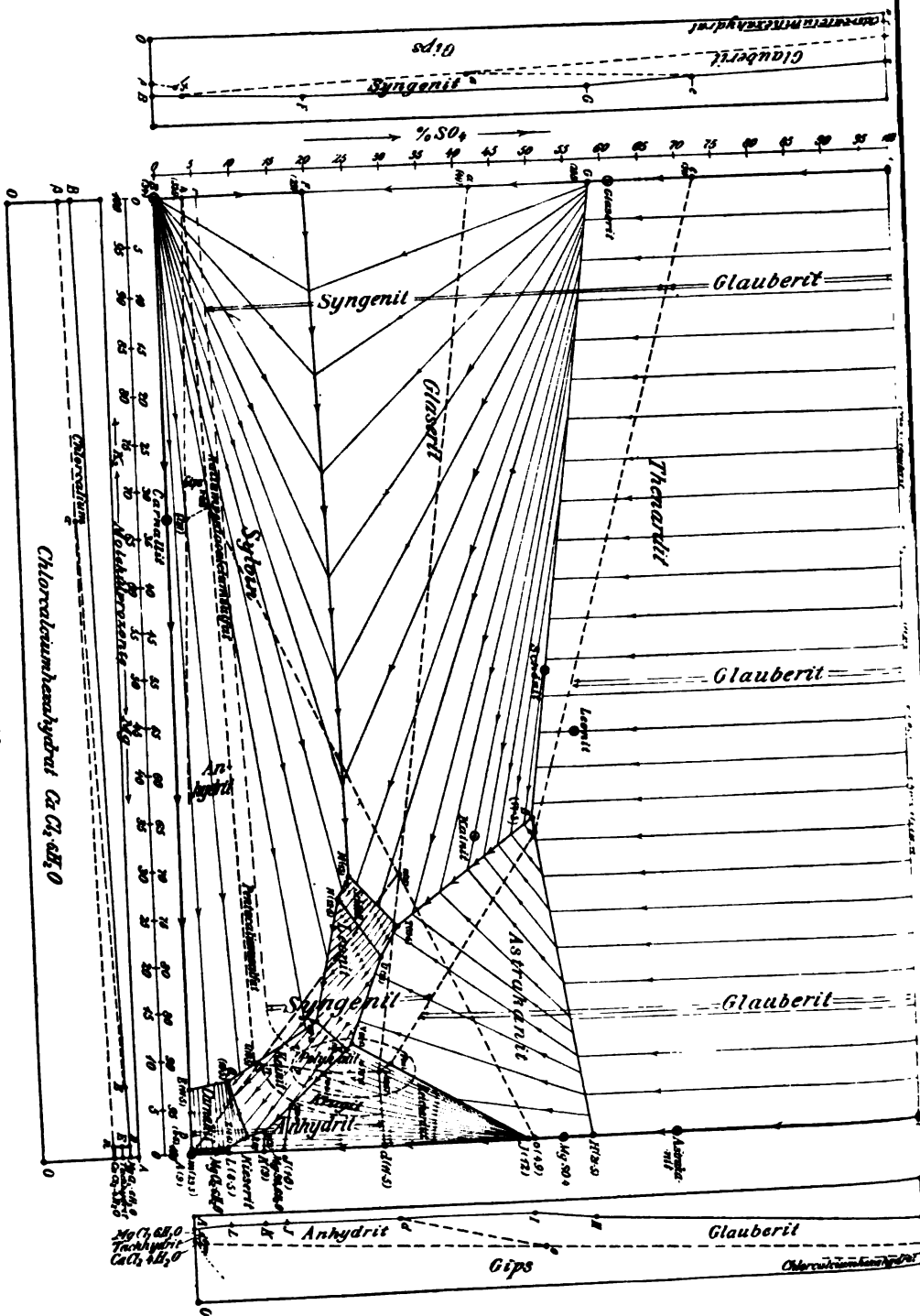
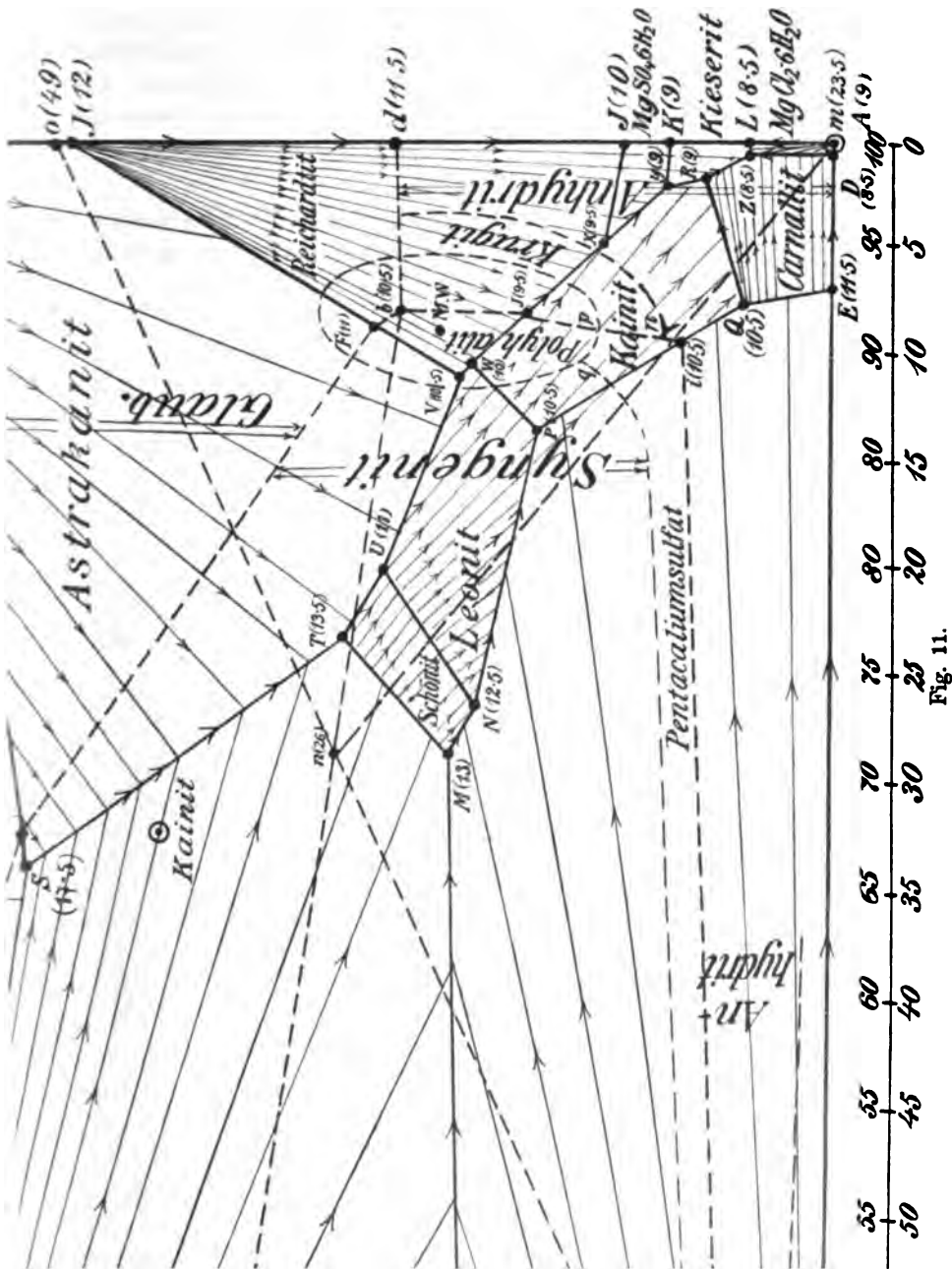


Fig. 10.

sondern eine mit ihr in Beziehung stehende Zahl N als Ordinate benutzt ist. In den Figuren ist auch das Gebiet des Polyhalits, Kru-



gits und Calciumpentasulfats, wie es durch die Versuche als wahrscheinlich feststeht, eingezeichnet. Die Namen für die Kalksalze sind in senkrechter Richtung geschrieben, während zur Unterscheidung hiervon die Namen der übrigen Salze horizontal geschrieben sind. Gleichfalls sind die Kristallisationsbahnen konstruiert, wie dieselben sich ergeben, wenn man für die betreffenden Salze die Punkte aufsucht, welche in dem rechtwinkligen Diagramm ihrer Zusammensetzung entsprechen.

Die Tabelle 7 gibt über die Lage der verschiedenen Salze in dem Rechteck und damit über die Ausgangspunkte der Kristallisationsbahnen Aufschluss.

Tabelle 7.
Lage der Salze in der Figur.

	K ₂ <i>a</i>	Mg <i>b</i>	SO ₄ 100 - <i>a</i> - <i>b</i>	$A = a \frac{100}{a+b}$	$B = b \frac{100}{a+b}$
Carnallit . .	33.5	66.5	—	33.5	66.5
Glaserit . .	40	—	60	100	—
Astrakanit . .	—	33.5	66.5	—	100
Reichardt . .	—	50	50	—	100
Kieserit . .	—	50	50	—	100
Schönit . .	25	25	50	50	50
Leonit . .	20	66.5	53.5	43	57
Kainit . .	20	40	40	33.5	66.5
Loewell . .	—	33.5	66.5	—	100
Vanthoffit . .	—	20	80	—	100
Langbeinit . .	16.5	33.5	50	33.5	66.5
Syngenit . .	33.5	—	66.5	100	—
Polyhalit . .	16.5	16.5	67	50	50

Die Darstellung der Kristallisationsbahnen ist in Übereinstimmung mit der üblichen Darstellung von VAN'T HOFF, nur eine Linie stellt sich in dieser gewählten Darstellung anders dar, nämlich die Linie *S* — *T*, welche besagt, daß bei isothermem Verdunsten der Lösung *S* unter gleichzeitiger Ausscheidung von Glaserit und Astrakanit die Lösung *S* resultiert, so daß in dieser Darstellung die Lösung *S* nicht, wie dieses in der Darstellung von VAN'T HOFF der Fall ist, als eine doppelt inkongruente Lösung erscheint. Die Lösung *T* entsteht aus der Lösung *S* unter Zugrundelegung der Ausdrucksweise von VAN'T HOFF: $S = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 42 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 8 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 16 \text{ MgSO}_4; 6 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ und $T = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 27.5 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 10.5 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 23 \text{ MgCl}_2; 19 \text{ MgSO}_4$ nach der Formelgleichung $269 S - 176 \cdot 104 \text{ H}_2\text{O} = 88 T + 1224 \text{ Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 614 \text{ K}_4\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3 + 8654 \text{ Na}_2\text{Cl}_2$. Dieser Gegensatz ist darauf zurückzuführen, daß die Kristallisations-

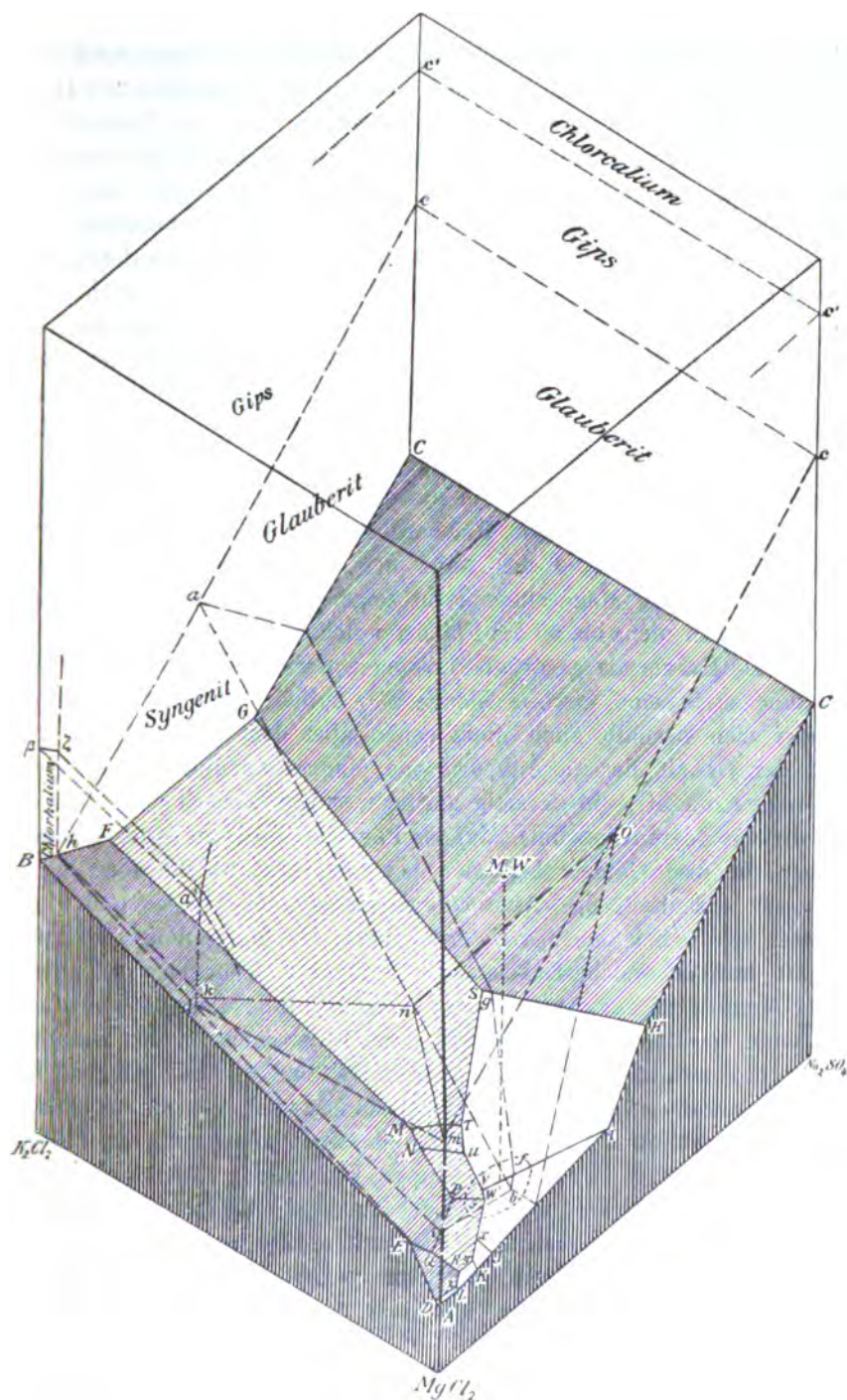


Fig. 12.

bahnen in dieser Darstellungsform als Projektion senkrechter Ebenen genau gerade Linien sind, während dieses in der bisher üblichen Darstellung nur annähernd der Fall ist. In der Fig. 12 ist eine Darstellung in paralleler Projektion gegeben, um die Löslichkeitsverhältnisse anschaulicher zu gestalten. Die Sättigungsflächen, welche sich nur auf Lösungen beziehen, welche keine Kalksalze gelöst enthalten, sind dunkler gezeichnet. Über diesen Sättigungsflächen liegen diejenigen an Kalium und Magnesium verdünnten Lösungen, welche auch noch an Kalksalzen gesättigt sein können. Für diese erhält man alsdann verschiedene räumliche Gebiete, welche punktiert gezeichnet sind.

Das Gebiet des Syngenits *abfgehi* schiebt sich keilförmig über die Fläche des Glaserits und der benachbarten Salze. Das Gebiet des Glauberits *Cegfbdonac* liegt im wesentlichen über der Sättigungsfläche von Thenardit und erstreckt sich noch etwas über das Gebiet des Astrakanits und Reichardtits. Das Gebiet des Anhydrits *lkijbdAmno* liegt in der Nähe der Salzlösungen, welche einen hohen Gehalt an Magnesiumchlorid zeigen. Genau genommen kann dasselbe sich nicht bis an die Fläche, welche nur an Chlormagnesium und Chlorkaliumsalz gesättigte Lösungen darstellt, anfügen, weil die Lösung stets eine gewisse Menge SO_4 enthält. Der Punkt *m* befindet sich deshalb auch nicht genau über dem Punkt *A*; jedoch ist der Gehalt der an Anhydrit und Magnesiumchlorid gesättigten Lösungen an SO_4 ein derartig geringer, daß praktisch der Punkt *m* in die eine Begrenzungslinie (*Mg*) des Parallelopipeds zu liegen kommt. Über die drei Gebiete legt sich bei Lösungen, welche noch mehr Wasser enthalten, das Ausscheidungsgebiet des Gypses und über dieses schließlic das des Chlorcalciums. Die Darstellung gibt Auskunft darüber, welche Kalksalze in verdünnten Lösungen von Kalium und Magnesium zur Ausscheidung kommen, falls diese Lösungen an Calcium gesättigt sind. Charakteristisch ist auch in der Darstellung das geringe Gebiet des Gypses *hkl* auf der Sättigungsfläche des Chlorkaliums und das Ausscheidungsgebiet des Chlorkaliums *hbl* in verdünnten Lösungen, falls dieselben gleichzeitig an Chlorcalcium gesättigt sind. Aus dieser Darstellung läßt sich ohne weiteres auch ablesen, welche Kalksalze durch Zusatz von Chlorcalcium zu den entsprechenden verdünnten Lösungen entstehen.

Die angegebene Darstellungsform ist besonders gut geeignet, die Ausscheidung der Kalksalze aus dem Meerwasser zum Ausdruck zu bringen.

Die Zusammensetzung des Meerwassers ist auf 100 g gerechnet

bei Annahme eines durchschnittlichen Gehaltes von $3\frac{1}{3}$ g Salzen in 100 g Lösung:

96.666 g	Wasser
1.020 g	Na
0.125 g	Mg
0.037 g	K
0.040 g	Ca
1.843 g	Cl
0.256 g	SO ₄
0.007 g	CO ₃
0.006 g	Br
100 g	

woraus sich unter Vernachlässigung von CO₃ und Br die Formel ergibt:

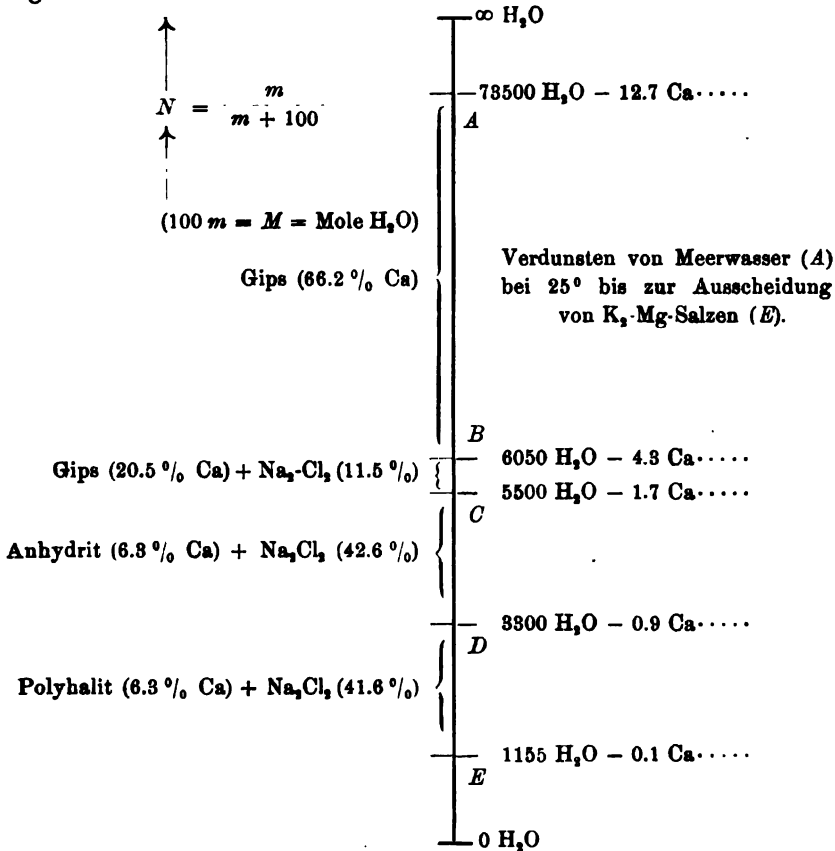


Fig. 13.

1000H₂O; 0.09K₂; 0.96Mg; 0.496SO₄—4.15Na₂; 0.186Ca; 4.89Cl₂.

Nimmt man in die Formel das Cl₂ als aus den übrigen Zahlen sich ergebend nicht auf und schreibt das Ca stets als CaSO₄, so erhält man für Meerwasser eine Zusammensetzung:

1000H₂O; 0.09K₂; 0.96Mg; 0.31SO₄—4.15Na₂; 0.186CaSO₄.

Umgerechnet, so daß K₂ + Mg + SO₄ = 100 ergibt:

I. 73500H₂O; 6.7K₂; 70.5Mg; 22.8SO₄—305Na₂; 12.7CaSO₄.

Die Wiedergabe dieses Punktes in dem gewählten Schema ist zwar möglich, aber unzulässig, weil derselbe keine an Kochsalz gesättigte Lösung darstellt. Werden in gleicher Weise die Lösungen dargestellt, welche aus dem Meerwasser bei Ausscheidung von NaCl₂ und von MgSO₄ entstanden sind, so erhält man an Stelle¹ von

1000H₂O; 50Na₂Cl₂; 1.1K₂Cl₂; 7.8MgCl₂; 3.8MgSO₄; 0.71CaSO₄
und 1000H₂O; 12Na₂Cl₂; 5.8K₂Cl₂; 40.7MgCl₂; 20MgSO₄; 0.09CaSO₄,

die Werte:

II. 6050H₂O; 6.7K₂; 70.5Mg; 22.8SO₄—305Na₂; 4.3CaSO₄.

IV. 1150H₂O; 6.7K₂; 70.5Mg; 22.8SO₄—14Na₂; 0.1CaSO₄.

Interpoliert man noch aus den Werten für *O*, *n* und *p* die Zusammensetzung an der Grenze von Gips und Anhydrit, so erhält man noch:

III. 5550H₂O; 6.7K₂; 70.5Mg; 22.8SO₄—270Na₂; 1.7CaSO₄.

Die Reihenfolge, in welcher die Lösungen auseinander sich bilden ist durch die Zahlen angegeben.

I. = II. + 67450H₂O + 8.4CaSO₄.2H₂O — (Gips.)

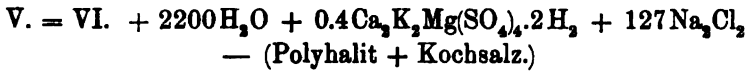
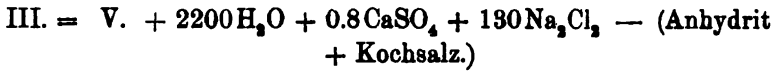
II. = III. + 550H₂O + 2.6CaSO₄.2H₂O + 35Na₂Cl₂ — (Gips
+ Kochsalz.)

III. = IV. + 4350H₂O + 1.6CaSO₄ + 256Na₂Cl₂ — (Anhydrit
+ Kochsalz.)

Unter der plausiblen Annahme, daß bei der Ausscheidung des Calciumsulfats der letzten Gleichung ein Teil und zwar die Hälfte

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 277.

desselben als Polyhalit zur Ausscheidung kommt, verwandelt sich diese Gleichung in die folgenden beiden:

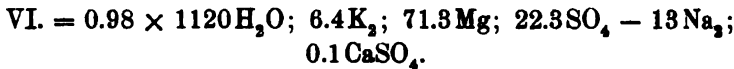


Wobei

V. = 3300H₂O; 6.7K₂; 70.5Mg; 22.8SO₄ — 140Na₂; 0.9CaSO₄
und

VI. = 1100H₂O; 6.3K₂; 70.1Mg; 22.0SO₄ — 13Na₂; 0.1CaSO₄.

Die Lage von VI. ist um etwas von der der übrigen Punkte II., III., IV., V. in der Darstellung dadurch verschoben, daß sich in dem Polyhalit auch schon Kalium- und Magnesiumsulfat ausgeschieden hat. Die Verschiebung ist gering wie die Umrechnung von VI. auf K₂ + Mg + SO₄ = 100 zeigt:



Unter Umrechnung des Wassergehaltes nach der Gleichung

$N = \frac{m}{m + 100}$ wobei $100m = M$, erhält man für die Lösungen folgende

Zahlen für N: I. 88; II. 37.5; III. 35.5; V. 24.5; VI. = VI. = 10. Es läßt sich also hieraus Fig. 12 konstruieren. Aus den Zahlen geht hervor, daß von dem vorhandenen Calcium 66.2 + 20.5 + 6.3 + 6.3 = 99.3% und von dem vorhandenen Kochsalz 11.5 + 42.6 + 42.6 = 96.7% ausgeschieden werden, also 0.7% CaSO₄ und 3.3% NaCl übrig bleiben, ehe die Ausscheidung von K₂-Mg-Salzen beginnt. Eine weitere Ausscheidung von Kalksalzen findet bei weiterem Verdunsten kaum statt, da das CaSO₄ in den an K₂ und Mg-Salzen gesättigten Laugen in ähnlicher Menge wie in IV. oder VI. enthalten ist.

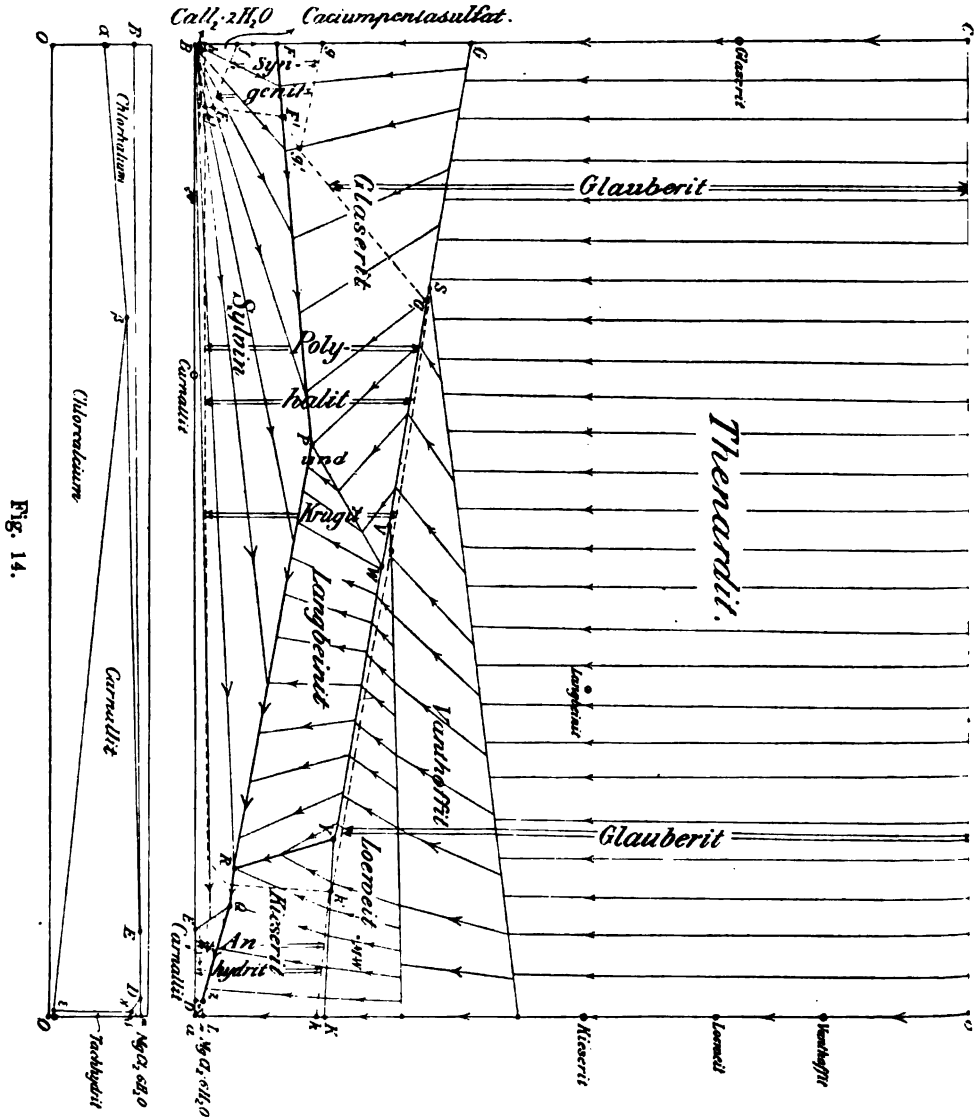
Die folgende Fig. 14 gibt in derselben räumlichen Darstellung die umgerechneten Zahlen wieder, welche sich für 83° ergeben haben (s. Tab. 7). Die Figur ist naturgemäÙ in Übereinstimmung mit der üblichen Darstellung von VANT' HOFF, jedoch hat sich auch wiederum ein Gegensatz ergeben, nämlich der, daß auf der Linie Y — R eine gleichzeitige Ausscheidung von Langbeinit und Kieserit

stattfindet, wie sich dieses auch nach der Gleichung, welche auf die VAN'T HOFF'schen Zahlen für Y und R zurückgeht, ergibt. Setzt man

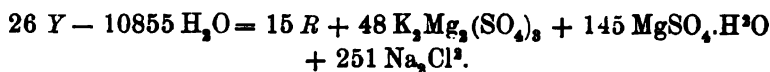
$$Y = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 16 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 10.5 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 42 \text{ MgCl}_2; 14 \text{ MgSO}_4$$

und

$$R = 1000 \text{ H}_2\text{O}; 11 \text{ Na}_2\text{Cl}_2; 15 \text{ K}_2\text{Cl}_2; 76 \text{ MgCl}_2; 5 \text{ MgSO}_4,$$



so erhält man die Lösung R aus Y nach der Gleichung:



Y ist also keine doppelt inkongruent gesättigte Lösung.

Die Kalksalze haben eine wesentliche Veränderung durch starke Vergrößerung des Polyhalitfeldes $b' f' F' g' G' k'$ erfahren. Die Punkte k und k' sind etwas tiefer gezeichnet, als sie es nach der Tabelle sind, damit dieselben in das Kieseritfeld zu liegen kommen. An das Gebiet für das Penta-Calciumsulfat schließt sich, wie die neuesten Untersuchungen von VAN'T HOFF gezeigt haben, bei 83° ein kleines Feld an, welches Sättigung an Chlorcalcium zeigt. Dieses Gebiet fällt aber fast mit der Linie $MgCl_2 - K_2Cl_2$ zusammen.

Diese beiden Darstellungen zeigen also, daß man imstande ist, bei Benutzung der angegebenen Formeln durch ein Rechteck, an dessen Stelle man auch ein Quadrat setzen kann, für eine bestimmte Temperatur sämtliche Sättigungsverhältnisse quantitativ darzustellen, wenn man den Wassergehalt oder eine mit demselben in Beziehung stehende Zahl N auf denselben räumlich aufträgt und dem Rechteck selbst in der angegebenen Weise die Mischung von $K_2 - Mg - SO_4$ in der Art zuweist, daß der Gehalt an Kalium und Magnesium zusammen mit SO_4 stets 100 Molekülproz. ausmacht, wobei man alsdann die sich für SO_4 ergebenden Zahlen als eine Kante des Rechtecks von 0—100 aufträgt und indem man die Zahlen für K_2 und Mg in dem Verhältnis ändert, daß sie sich ebenfalls zu 100 ergänzen und die sich so ergebenden Zahlen auf die andere Kante des Rechtecks abträgt. Durch diese Darstellungsform ist es möglich, für jede beliebige Temperatur ein derartiges rechtwinkliges Schema zu erhalten, und in einem rechtwinkligen Zylinder, bei welchem die Zylinderachse der Temperatur entspricht, alle Lösungen, welche sich durch Mischung der genannten Salze ergeben, räumlich darzustellen. Einem jeden Punkt sind nur noch Zahlen anzufügen, welche dem Gehalt an Calcium und Natrium entsprechen, wenn die in diesem Punkt räumlich dargestellten Lösungen an Kochsalz und gleichzeitig an dem zugehörigen Kalksalz gesättigt sind.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1906.

Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden.

Von

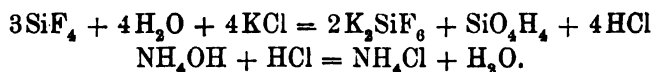
ALBERT HILEMAN.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die Fehler bei den Verfahren zur Fluorbestimmung, wo das Element als Siliciumfluorid abgeschieden und dann volumetrisch bestimmt wird, zerfallen naturgemäfs in zwei Arten. Zunächst sind Fehler vorhanden, die auf unvollständige Entfernung und Sammlung des in dem Zersetzungsapparat entwickelten Siliciumfluorids beruhen und zweitens sind durch die Titration Fehler bedingt. Für den vorliegenden Zweck ist es am besten, diese letzteren zuerst zu betrachten.

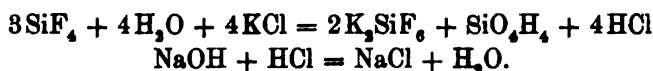
Das Titrationsverfahren.

Wie bereits gesagt, sind für die Bestimmung von Siliciumfluorid volumetrische Verfahren ausgearbeitet worden. Zunächst ist die Methode von PENFIELD zu erwähnen, die darauf beruht, dafs das Siliciumfluorid in einer alkoholischen Lösung von Kaliumchlorid aufgefangen wird und die freigemachte Salzsäure zur Titration kommt, ohne dafs das ausgefällte Kaliumfluorsilikat entfernt wird. Es wird dabei angenommen, dafs in der alkoholischen Lösung Fluorkieselsäure und Kaliumfluorsilikat nicht merklich hydrolysiert sind, und dafs andererseits die Salzsäure durch Ammoniak genau neutralisiert werden kann, ohne dafs das gefällte Kaliumfluorsilikat angegriffen wird. Als Indikator ist Cochenille zu verwenden.

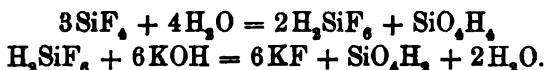


¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Die zweite Methode zur Titration des Siliciumfluorids ist der von PENFIELD ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, daß an Stelle von Ammoniak bei der Titration der freien Säure Natriumhydroxyd- oder Kaliumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt verwendet wird. Dies Verfahren von BULLNHIMER,¹ das von TREADWELL und KOCH verwendet wurde, beruht auf ganz ähnlichen Reaktionen.

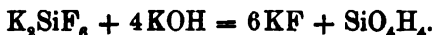


Die dritte Methode von OFFERMANN² unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, daß das Siliciumfluorid auf Wasser einwirkt und die dabei gebildete Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd titriert werden, bis das Fluorsilikat vollständig zu Fluorid hydrolysiert ist.



Bei diesem Verfahren ist die verbrauchte Alkalimenge dreimal so groß wie bei den ersteren Verfahren.

Nach einer vierten Methode, welche von TAMMANN³ vorgeschlagen wurde, und die nützlich ist, wenn Fluoride in Gegenwart von Carbonaten zu bestimmen sind, wird das Kaliumfluorsilikat ausgefällt und vorsichtig abgeschieden und dann selbst mit Kaliumhydroxyd titriert, wie soeben erwähnt.



Diese Methode ist der zweiten in bezug auf die stattfindende Reaktion sehr ähnlich, doch werden nur zwei Einheiten des für die Neutralisation verwendeten Alkalis der Alkalilösung von bekanntem Gehalt entnommen. Für die vorliegenden Zwecke wird es deswegen genügen, die ersten drei Methoden in bezug auf die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten und zwischen den nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Mittelwerten zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden gemessene Mengen einer Lösung von Fluorkieselsäure nach verschiedenen Methoden behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹ Z. angew. Chem. 1901, 101.

² Zeitschr. analyt. Chem. 43 (1904), 444.

³ Zeitschr. angew. Chem. 1890, 615.

⁴ Zeitschr. analyt. Chem. 24 (1885), 328.

Tabelle 1.
Titration in alkoholischer Lösung.

H_2SiF_6 in ccm	Nach PENFIELD NH_4OH -Lösung in ccm	KOH- Lösung in ccm	Nach BULLNHEIMER NaOH -Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	7.3	—	—	0.1433	0.1428
25	7.3	—	—	0.1433	
25	7.27	—	—	0.1426	
25	7.23	—	—	0.1429	
25	7.29	—	—	0.1431	
25	—	10.67	—	0.1412	0.1411
25	—	10.72	—	0.1419	
25	—	10.64	—	0.1408	
25	—	10.67	—	0.1412	
25	—	10.60	—	0.1403	
25	—	—	9.11	0.1416	0.1415
25	—	—	9.12	0.1418	
25	—	—	9.07	0.1410	
25	—	—	9.10	0.1414	
25	—	—	9.12	0.1418	

Die Unterschiede zwischen den bei den einzelnen Bestimmungen nach derselben Methode gefundenen Fluoridwerten sind im allgemeinen nur gering. Die Mittelwerte der Bestimmungen mit Kalium- und Natriumhydroxyd stimmen gut überein; sie ergeben nämlich 0.1411 g und 0.1415 g Fluor. Der Mittelwert der Titration mit Ammoniumhydroxyd ist etwas höher, nämlich 0.1428 g. Dafs die Unterschiede zwischen diesen Mittelwerten durch graduelle Änderung der abgelesenen Übergangsfarbe bedingt sind, ergibt sich durch Vergleich dreier Titrationen, die nach Möglichkeit gleichzeitig ausgeführt wurden und bei denen die grösste Sorgfalt aufgewendet war, alle auf dieselbe Endfarbe zu titrieren.

Tabelle 2.
Vergleich gleichzeitiger Titrationen in alkoholischer Lösung.

	Angew. Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g
Titration mit NH_4OH	7.2	0.1414
„ „ KOH	10.71	0.1418
„ „ NaOH	9.13	0.1419

Demnach scheint es, daß die Ergebnisse bei der Neutralisation von Fluorkieselsäure praktisch nach allen drei Methoden dieselben sind. Es muß jedoch betont werden, daß alle einem gemeinschaftlichen und konstanten Fehler unterworfen sind, der auf die Gegenwart von Fluorwasserstoff neben Fluorkieselsäure zurückzuführen ist. Wenn die erstere Säure vorhanden ist, so wird dadurch der scheinbare Wert der letzteren erhöht.

Mit diesen Titrationen in alkoholischer Lösung sind die Ergebnisse zu vergleichen, die durch Titration in wässriger Lösung erhalten wurden, wobei das Fluorsilikat vollständig in Fluorid verwandelt wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Werte:

Tabelle 3.

Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung (nach OFFERMANN).

Angew. H_2SiF_6 in ccm	KOH- Lösung in ccm	NaOH- Lösung in ccm	Gefund. Fluor in g	Mittel in g
25	80.9	—	0.1358	0.1355
25	80.8	—	0.1353	
25	80.9	—	0.1358	
25	80.79	—	0.1353	
25	—	26.2	0.1357	0.1358
25	—	26.15	0.1355	
25	—	26.25	0.1360	
25	—	26.2	0.1357	
25	—	26.13	0.1354	
25	—	26.14	0.1354	

Es ist klar, daß die Titration von Fluorkieselsäure in wässriger Lösung mit Kalium- und Natriumhydroxyd übereinstimmende Resultate ergibt; der für Fluor gefundene Wert ist jedoch viel niedriger als bei Titration in alkoholischer Lösung. Dieses würde der Fall sein, wenn die Fluorkieselsäure Fluorwasserstoffsäure enthält, wie natürlich ist.

Bei dem analytischen Verfahren, wo Siliciumfluorid in eine alkoholische Lösung von Kaliumfluorid eingeleitet wird, ist die Bildung von Fluorwasserstoffsäure auf ein Minimum beschränkt und demnach muß die Titration der bei dieser Umsetzung freigemachten Salzsäure genau der tatsächlich vorhandenen Fluormenge entsprechen. Wird jedoch das Siliciumfluorid anstatt in die alkoholische Kaliumchlorid-

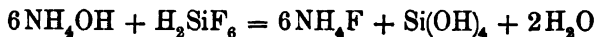
lösung in Wasser eingeleitet, so ist es erforderlich, die Reaktionsprodukte Fluorkieselsäure und Fluorwasserstoffsäure zusammen bis zur Bildung von Alkalifluorid zu titrieren, damit der erhaltene Wert richtig sei.

Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Fluorkieselsäure in wässriger Lösung erweist sich als mit der von Natriumhydroxyd vergleichbar, und demnach ebenso mit der von Kaliumhydroxyd, obwohl die Hydrolyse des Fluorsilikats nicht ganz so vollständig zu sein scheint. In der Tabelle sind die Ergebnisse der vergleichenden Titrationen zusammengestellt.

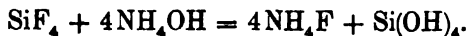
Tabelle 4.

Angew. H_2SiF_6 in ccm	NH_4OH [1 ccm = 0.006547] in ccm	Fluor, gef. durch NH_4OH in g	Fluor, gef. durch NaOH in g
25	31.04	0.2080	0.2057
25	31.00	0.2080	0.2057
10	12.39	0.0811	0.0823
10	12.42	0.0816	0.0823
10	12.42	0.0811	0.0823

Die folgende Gleichung stellt die Reaktion dar:



Wenn Siliciumfluorid in ammoniakhaltiges Wasser eingeleitet wird, wie in LIVERSIDGES Methode¹ zur Analyse von Fluoriden vorgeschlagen wurde, so findet offenbar fast vollständige Hydrolyse statt unter Bildung gefällter oder kolloidaler Kieselsäure nach der Gleichung:



Nach LIVERSIDGE kann Kaliumfluorsilikat durch Zusatz von Kaliumchlorid gefällt werden, nachdem die niedergeschlagene Kieselsäure durch Erhitzen der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung gebracht ist. Nach meiner Erfahrung ist es nie möglich gewesen, auf diese Weise alle Kieselsäure zu lösen und der durch Zusatz von Kaliumchlorid mit oder ohne Alkohol enthaltene Niederschlag scheint Kieselsäure zu sein, die aus ihrer kolloidalen Lösung durch Zusatz von Elektrolyten gefällt wird.

¹ Chem. News 24, 266.

Die Abscheidung von Siliciumfluorid.

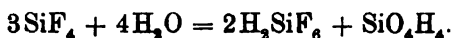
Bezüglich der Fehlerquellen, die auf unvollständige Abscheidung und Sammlung des Siliciumfluorids zurückzuführen sind, haben wir die Aussagen der bereits erwähnten Chemiker. Die Wichtigkeit, das Fluorid in feinsten Verteilung anzuwenden, Schwefelsäure von höchster Konzentration zu benutzen, die Schwefelsäuredämpfe, welche sich aus der Zersetzungsflasche entwickeln, in geeigneter Weise zu absorbieren und Quarz an Stelle der Kieselsäure bei der Zersetzung zu verwenden, ist von allen betont worden. Es sind verschiedene Formen von Apparaten verwendet worden und die Ergebnisse weichen stark voneinander ab, indem Fehler von 0.0010 bis 0.0050 g bei der Bestimmung von Fluor durch Absorption und Wägung des Siliciumfluorids nicht ungewöhnlich sind.

Beim Beginn der beschriebenen Untersuchung wurde zunächst festgestellt, welche Fehlergrenze zu erreichen ist bei der Anwendung eines einfachen Apparates und einer Schwefelsäure, die eine halbe Stunde lang bis zum Rauchen erhitzt war. Das entwickelte Siliciumfluorid wurde durch Absorption in einer alkoholischen Kaliumchloridlösung nach der Methode von PENFIELD¹ bestimmt und die freigemachte Salzsäure mit Kaliumhydroxyd titriert. Der benutzte Apparat umfasste folgende Teile: 1. Apparat zur Reinigung des Luftstromes, bestehend aus einer Waschflasche mit Schwefelsäure und zwei großen Trockentürmen mit geschmolzenem Calciumchlorid unten und einer Schicht Natronkalk darüber; 2. ein 100 ccm haltender Zersetzungskolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein Glasrohr vom Trockenzylinder auf den Boden des Kolbens ging, während ein anderes Rohr, welches von der Zersetzungsflasche ausging, zu einem großen leeren U-Rohr führte, in dem alle Schwefelsäure, die aus dem Zersetzungskolben entwich, kondensiert werden sollte; 3. ein Absorptionssystem, verbunden mit dem äußeren Schenkel des U-Rohres zur Kondensation der Schwefelsäure, das dem von BURK² beschriebenen sehr ähnlich war. Es bestand aus einem Probierrohr von 34 cm Länge und 2 cm Durchmesser, das einige Kubikzentimeter Quecksilber enthielt, in das ein Einleitungsrohr mit kapillarer Öffnung eintauchte. Das Reagenzrohr war im Winkel aufgestellt, um den Druck im System zu erniedrigen.

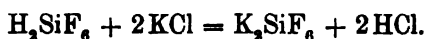
¹ *Amer. Chem. Journ.* 1, 27.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901), 825.

Vor Ausführung der Bestimmung wurde der Apparat zuerst sorgfältig getrocknet und das Absorptionsrohr mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid im 50% Alkohol gefüllt; sodann wurde das zu analysierende Material, das auf einem Uhrglas abgewogen war, durch einen Trichter mit kurzem Hals in den Zersetzungskolben gebracht und mit seinem 15fachen Gewicht von geglühtem Quarz und 50 ccm ausgekochter und im Exsikkator ausgekühlter Schwefelsäure versetzt. Der Zersetzungskolben wurde auf einer Eisenplatte erhitzt, und zwar in der Weise, daß ein Gefäß mit Schwefelsäure, welches dieselbe Wärmemenge empfing wie der Zersetzungskolben, eine Temperatur von 150° bis 160° hatte. Während des Erhitzens ging ein langsamer Luftstrom durch den Apparat. Bei der Reaktion im Zersetzungskolben entstand Fluorwasserstoffsäure, aus der sich bei Einwirkung auf das Siliciumdioxid Siliciumfluorid bildete. In den Absorptionsröhren reagierte Siliciumfluorid auf Wasser nach der Gleichung:



In Gegenwart von Kaliumchlorid und Alkohol wird die Fluorkieselsäure als Kaliumfluorsilikat gefällt, wobei eine entsprechende Menge Salzsäure entsteht.



Die Salzsäure titrierte man sodann mit einer Kaliumhydroxydlösung, wobei Cochenille als Indikator diente. Eine Reihe von Versuchen wurde in der angegebenen Weise mit gewöhnlichem pulverisierten Fluorit ausgeführt. Das Erhitzen wurde in jedem Falle länger als zwei Stunden fortgesetzt, worauf alle Gasblasen aus der Säurelösung verschwunden waren; hieran läßt sich nach FRESSENIUS¹ und OFFERMANN² das Ende der Zersetzung erkennen.

Nach PENFIELD sind für die Zersetzung von 0.2 bis 1 g Fluorit zwei Stunden erforderlich. Nach FRESSENIUS sind zwei Stunden für 0.1 g, vier Stunden für 1.0 g notwendig.

(S. Tabelle 5, S. 165.)

Die Ursache für die Abweichungen in den Resultaten und die bisweilen großen Fehler in der obigen Versuchsreihe war nicht fest-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 6, 190.

² l. c.

Tabelle 5.

Nr.	CaF ₂ in g	Kiesel- säure in g	KOH in ccm (1 ccm = 0.01045 F)	Fluor berechn. in g	Fluor gefund. in g	Fehler bez. auf Fluor in g
1	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	-0.0060
2	0.5000	7.0	22.56	0.2432	0.2357	-0.0075
3	0.5000	7.0	22.7	0.2432	0.2372	-0.0060
4	0.5000	7.0	23.15	0.2432	0.2419	-0.0018
5	0.5000	7.0	22.4	0.2432	0.2340	-0.0092
6	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2277	-0.0155
7	0.5000	7.0	22.0	0.2432	0.2299	-0.0133
8	0.5000	7.0	21.7	0.2432	0.2267	-0.0165
9	0.5000	7.0	22.5	0.2432	0.2351	-0.0081

zustellen, als die Versuche ausgeführt wurden. Es wird jedoch später über diesen Punkt gesprochen werden.

Weiterhin wurden vollkommen klare schwachgrüne Fluoritkristalle untersucht. Das gepulverte Mineral gab bei der Behandlung mit Schwefelsäure die theoretische Menge von Calciumsulfat.

Tabelle 6.

Nr.	CaF ₂ in g	KOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g	Zeit in Stund.	Temp. in °
(1 ccm = 0.01045 F)							
1	0.5000	21.77	0.2432	0.2274	-0.0158	6	150
2	0.5000	22.00	0.2432	0.2299	-0.0133	6	
3	0.5000	31.77	0.2432	0.2274	-0.0158	3.25	
4	0.5000	23.6	0.2432	0.2466	-0.0034	6	180
5	0.5000	22.15	0.2432	0.2314	-0.0118	6	
6	0.5000	22.19	0.2432	0.2318	-0.0114	6	
7	0.5000	19.37	0.2432	0.2014	-0.0418	6	
8	0.5000	16.2	0.2432	0.1692	-0.0740	3	siedend
9	0.5000	22.2	0.2432	0.2325	-0.0107		
10	0.5000	21.25	0.2432	0.2220	-0.0212		

Bei Versuch 1 dauerte das Erhitzen sechs Stunden bei 150 bis 160°, bei Versuch 2 wurde das gepulverte Mineral mit Natriumkarbonat geschmolzen und das Gemisch in den Zersetzungskolben gebracht. Bei den Versuchen 2—8 liefs man die Temperatur auf 180° Grad steigen, wobei das leere U-Rohr in eine Kältemischung von Salz und Eis eingetaucht wurde. Blindversuche zeigten, dafs

unter diesen Umständen etwas Schwefelsäure mit übergang. Bei den Versuchen 9 und 10 wurde die Säure zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, bevor der Luftstrom hindurchging.

Der Einfluß gefällter Kieselsäure an Stelle von Quarzsand wurde sodann untersucht. Bei Versuch 1 war die Kieselsäure lufttrocken, bei 2 war sie stark gegläht:

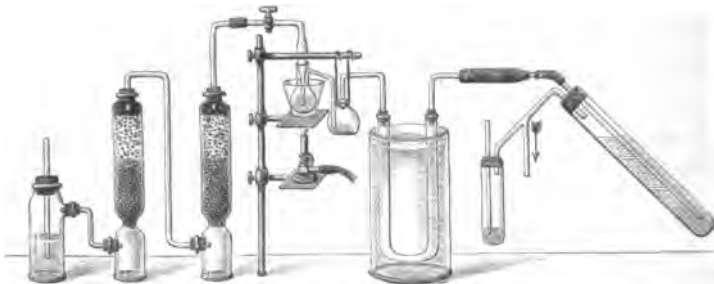
Tabelle 7.

Nr.	CaF ₂ in g	Kieselsäure in g	KOH in cem	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler in Fluor in g
1	0.5000	7.0	6.4	0.2432	0.0668	0.1764
2	0.5000	7.0	21.2	0.2432	0.2215	0.0217

Diese Versuche zeigen, daß die geringe Wassermenge in der lufttrockenen Kieselsäure große Fehler in der gefundenen Fluoridmenge bedingen kann; sie legen den Gedanken nahe, daß sogar die geringe Wassermenge, die bei der Reaktion zwischen Schwefelsäure, Fluorid und Kieselsäure auftritt, die Ursache von Störungen sein kann.

Ein besonders für hohe Temperaturen geeigneter Apparat.

Da die Versuche, bei denen die Zersetzung bei Temperaturen von 150 bis 160° erfolgte, nur wenig Erfolg hatte, wurde ein Versuch gemacht, eine einfache und zweckmäßige Form eines Apparates zu finden, in dem die saure Mischung bis zum Sieden erhitzt



werden konnte, um dadurch die Entfernung des Siliciumfluorids und seine Überführung in das Absorptionssystem zu erleichtern. Nach einer Reihe von Versuchen, die zu diesem Zwecke ausgeführt waren, erwies sich das folgende Modell als am besten geeignet. Ein Glas-

stopfen, hergestellt durch Ausziehen eines Glasrohres von 1 cm Durchmesser und Anschmelzen enger Glasröhren an beiden Enden wird in einen Kolben von 70 ccm Inhalt mit Seitenrohr eingeschliffen. An einem Ende ist ein Glashahn angeblasen, das andere Ende reicht bis auf den Boden des Kolbens und das Seitenrohr des Kolbens ist mit einer Voitflasche verschmolzen. Die Länge des Rohres zwischen den beiden Kolben beträgt 17 cm, 12 cm von der Voitflasche entfernt, ist es im rechten Winkel gebogen. Das aus der Voitflasche herausleitende Rohr steht in Verbindung mit einer grossen leeren U-Röhre durch einen Gummistopfen. Ein anderes Rohr vom anderen Schenkel des U-Rohres geht in ein Schutzrohr mit Phosphorpentoxyd. Eine Gummiverbindung vereinigt das Schutzrohr mit dem oben beschriebenen Absorptionsapparat. In Verbindung mit dem letzteren ist ein Druckregulator, welcher aus einem T-Rohr besteht, dessen eine Öffnung durch einen Gummistopfen in ein Gefäß mit Quecksilber mündet. Die zweite Bohrung des Gummistopfens ist durch ein Glasrohr verschlossen, das im Quecksilber gehoben oder gesenkt werden kann. Die dritte Öffnung des T-Rohres führt zu einer Saugpumpe.

Vor der Ausführung einer Bestimmung ist der Apparat sorgfältig zu trocknen. Die Spitze des Einleitungsrohres wird dann unter die Oberfläche des Quecksilbers im Absorptionsrohr gebracht und in dieses destilliertes Wasser eingefüllt, wobei darauf gesehen wird, daß hinreichend Raum bleibt für die Erhöhung des Niveaus, wenn die Luftblasen in der Flüssigkeit aufsteigen. Sodann wird der Druckregulator mit dem Absorptionsrohr verbunden und so eingestellt, daß eine Drucksteigerung im Apparat vermieden wird, dagegen kein merkliches Vakuum eintritt. Nachdem das U-Rohr in ein Gefäß mit kaltem Wasser eingetaucht und mit dem Schutzrohr verbunden ist, wird das Mineral mit ungefähr der dreifachen Menge Quarzpulver in den Zersetzungskolben gebracht. Sodann wird soviel Schwefelsäure in die Voitflasche gebracht, daß das Einleitungsrohr vom Seitenansatz des Zersetzungskolbens verschlossen ist. Die zwei Flaschen werden so geneigt, daß die Säure die Verbindungsröhren bis zur Biegung benetzt. Ungefähr 40 ccm Schwefelsäure und einige Kapillarröhrchen von einem Millimeter Durchmesser, die 1 cm vom offenen Ende entfernt und am andern Ende verschlossen sind,¹ und zur Verhinderung des Stossens dienen, werden in den Zersetzungs-

¹ SCUDDER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25, 113.

kolben gebracht, der Stopfen schnell aufgesetzt und mit einem Tropfen Schwefelsäure geschmiert. Die verwendete Säure war eine halbe Stunde gekocht worden und während des Erkaltes mit einem trockenen Luftstrom behandelt. Um den Hals der Flasche wird ein dünner Streifen Asbest gewickelt und nach dem Schließen des Hahnes erhitzt man den Kolben in einem Radiator, der oben mit einem Stück Asbestpappe verschlossen ist.

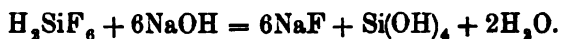
Beim Erhitzen werden Gasblasen abgegeben, die feste Masse steigt an die Oberfläche und weiterhin zeigt sich eine ölige Schicht im oberen Teil des Kolbens und im Überleitungsrohr. Beim Kochen wird diese Schicht durch einen weißen Niederschlag ersetzt, der vor den Säuredämpfen zurückweicht. Der Erfolg der Bestimmung hängt, wie wir gefunden haben, von der Entfernung dieses Niederschlages ab. Wenn das Rohr, nachdem die Säuredämpfe hindurch gegangen sind, klar und durchscheinend ist, so ist die Zersetzung beendet und nach dem Öffnen des Hahnes wird der Zersetzungskolben auf 75° abgekühlt, worauf ein gereinigter Luftstrom zuerst langsam und dann schneller durch den Apparat gesaugt wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Siliciumfluorid sind etwa 6 l Luft erforderlich.

DANIELS Vermutung,¹ daß der erwähnte Niederschlag ein Polymeres von Siliciumfluorid sei, scheint unbegründet zu sein. Viel wahrscheinlicher ist es, daß dieses Produkt durch teilweise Hydrolyse des Siliciumfluorids entsteht, welche durch das Wasser bewirkt wird, das sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Fluorid und SiO_2 , wie erwähnt bildet. Der Vorgang der Bildung und der Hydrolyse von Siliciumfluorid wiederholt sich, bis das Wasser schließlich in der kalten Säure der Voitflasche absorbiert ist.

Wenn die saure Lösung vor vollständiger Zersetzung stößt, so kann etwas von dem Niederschlag aus der Röhre in die Voitflasche gelangen und dort unzersetzt bleiben. Das Stoßen macht es auch schwierig, die Säuredämpfe durch das Ableitungsrohr zu kochen. Aus diesem Grunde muß das Rohr zwischen den beiden Flaschen so kurz wie möglich sein. Es wurden unzulängliche Resultate erhalten, wenn das Rohr um die Hälfte länger war als angegeben. Wenn die Säure zum Zurücksteigen aus der Voitflasche neigt, so wird sie aufgehalten durch augenblickliches Öffnen des Hahnes, wodurch das Vakuum aufgehoben wird. Wenn bei diesem Punkte des Versuches der Druckregulator nicht in geeigneter Weise eingestellt

¹ Z. anorg. Chem. 38, 257.

ist, so können Säuredämpfe durch den Apparat in das Absorptionsrohr gesaugt werden. Die Zersetzung ist in 15—40 Minuten beendet. Das Ableitungsrohr wird sodann ausgewaschen und die Absorptionslösung in eine Flasche übergespült und mit Natriumhydroxyd¹ aus einer Alkalibürette mit Phenolphthalein als Indikator titriert, nach der Methode von OFFERMANN, die oben an dritter Stelle erwähnt ist.



Die folgenden Resultate wurden in der angegebenen Weise erhalten:

Tabelle 8.

Nr.	CaF ₂ in g	Quarz in g	NaOH in ccm	Ber. Fluor in g	Gef. Fluor in g	Fehler im Fluor in g
(1 ccm = 0.005123 F)						
1	0.3000	0.4	28.2	0.1459	0.1444	—0.0015
2	0.3000	0.4	28.35	0.1459	0.1452	—0.0007
3	0.3000	0.4	28.34	0.1459	0.1451	—0.0008
4	0.2500	0.4	23.5	0.1215	0.1203	—0.0012
5	0.3000	0.4	28.3	0.1459	0.1419	—0.0010
6	0.3000	0.4	28.37	0.1449	0.1453	—0.0006
	NaF					
7	0.3000	0.4	26.2	0.1356	0.1342	—0.0012
8	0.3000	0.4	26.44	0.1356	0.1355	—0.0001
9	0.3000	0.4	26.46	0.1356	0.1356	—0.0000
10	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
11	0.3000	0.4	26.34	0.1356	0.1349	—0.0007
12	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
		geglühte Kieselsäure				
13	0.3000	0.4	26.29	0.1356	0.1346	—0.0010
		Quarz				
14	0.3000	0.4	26.3	0.1356	0.1347	—0.0009
Ca = 40.1 Na = 23.04 F = 19 (Fehler —0.0008)						

Mit dem oben beschriebenen Apparat, in dem die Schwefelsäure in der Zersetzungsflasche gekocht werden kann, geht das gebildete Siliciumfluorid schnell in das Absorptionssystem über. Irgendwelche Produkte der teilweisen Hydrolyse von Siliciumfluorid, die sich im Zersetzungskolben oder der Röhre bilden, werden schließlich in

¹ KÜSTER, Z. anorg. Chem. 41, 475.

Siliciumfluorid zurückverwandelt und man erhält regelmässige Resultate von ziemlicher Genauigkeit. Bei allen oben erwähnten Versuchen mit Ausnahme von 6 und 14 wurden ungefähr 2 g Phosphor-pentoxyd in die Zersetzungsflasche hineingebracht zu dem Zwecke, das bei der Reaktion gebildete Wasser zurückzuhalten. Die Ergebnisse der angeführten Versuche zeigen jedoch, daß das Phosphor-pentoxyd keine wesentliche Wirkung ausübt.

Bei drei Blindversuchen, wo die Säure in der Zersetzungsflasche bis zum Sieden erhitzt wurde, ergaben sich in jedem Falle Säure-mengen in der Absorptionslösung, die 0.0002 g Fluor entsprechen. Die angeführten Resultate sind demnach mit diesem kleinen Fehler behaftet.

New Haven, The Kent Chemical Laboratory of Yale University, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1906.

Revision des Atomgewichtes von Kobalt.

4. Mitteilung:

Die Analyse von Kobaltchlorid.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und FLETCHER BARKER COFFIN.¹

Vor einigen Jahren wurde das Atomgewicht des Kobalts in diesem Laboratorium durch Bestimmung der Verhältnisse von Kobaltbromid zu Silber und zu Silberbromid² und von Kobaltbromid³, Kobaltchlorid⁴ und Kobaltoxyd⁴ zu Kobalt festgestellt. Aus diesen Untersuchungen ergab sich als wahrscheinlicher Wert für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl 58.995 ($Ag = 107.930$); die zufriedenstellendsten Werte waren bei der Analyse von Kobaltbromid erhalten worden. —

Die Bestimmung des Kobalts in Kobaltchlorid wurde durch Reduktion des Salzes im Wasserstoffstrom bewirkt. Da das Salz nicht im absolut reinen Zustande herzustellen war, so erwies es sich als notwendig, wegen der Verunreinigung Korrekturen anzubringen, so daß zu jener Zeit dem erhaltenen Werte 59.074 nur geringe Bedeutung beigemessen wurde.⁵

Bei der vorliegenden Untersuchung hat es sich gezeigt, daß man mit Hilfe der jetzt verwendbaren Quarzapparate das Salz in

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **33** (1897), 115.

³ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **34** (1899), 351.

⁴ RICHARDS und BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **35** (1899), 61.

⁵ Bei zwei Analysen wurde der Wert 59.044 gefunden unter der Annahme, daß das Atomgewicht des Chlors 35.456 ist ($Ag = 107.930$). Neue Bestimmungen in diesem Laboratorium von RICHARDS und WELLS (Publications of the Carnegie Institution, No. 28, 1905) haben gezeigt, daß der Wert der letzteren Konstanten in Wirklichkeit 35.473 beträgt. Diese Änderung im Atomgewicht des Chlors erhöht das Atomgewicht des Kobalts um 0.028.

größerer Reinheit als vorher darstellen kann; und die Analyse dieses neuen Materiales bestätigte in befriedigender Weise die früheren Analysen von Kobaltobromid sowie den Zweifel an den früher beim Chlorid erhaltenen Zahlen.

Reinigung der Materialien.

Kobaltochlorid: Die einfachste Methode, Kobaltosalze von anderen Metallen zu befreien, ist nach früheren Feststellungen die Fällung von Purpureokobaltchlorid. Diese Substanz ist in kalter Salzsäure nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in heissem Ammoniak. Sie wurde hergestellt durch mehrtägiges Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung von käuflichem Kobaltchlorid und darauffolgenden Zusatz von überschüssiger Salzsäure. Das so gefällte Purpureochlorid wurde gesammelt und die Mutterlauge möglichst vollständig durch Filtration in einem grossen Goochtiiegel entfernt. Es wurde sodann in heissem, frisch destillierten Ammoniak aufgelöst und die Lösung in konzentrierte destillierte Chlorwasserstoffsäure hineinfltriert. Nach dem Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure wurde das Produkt wie vorher auf einem Goochtiiegel gesammelt.

Die endgültige Reinigung bestand in dreimaligem Umkristallisieren des Amines aus einer Lösung in reinstem, frisch destilliertem Ammoniak in einer Platinschale und Filtration durch einen Platintrichter in eine Quarzschale mit Chlorwasserstoffsäure, die mit Quarzkühler destilliert war. Wir trugen immer Sorge dafür, daß in der Quarzschale überschüssige Salzsäure vorhanden war, während die saure Lösung niemals mit Platin in Berührung kam, da sie wahrscheinlich freies Chlor enthielt. Das Produkt der dritten Fällung wurde auf einem Wasserbad getrocknet und dann durch Erhitzen auf 200° im Quarztiiegel in einem Luftbad in Kobaltchlorid und Ammoniumchlorid verwandelt. Für den letzteren Zweck erwies Platin sich als ungeeignet, weil es während der Zersetzung des Amines etwas angegriffen wurde, während der Quarztiiegel sein Gewicht nicht veränderte. Eine Temperatur, die zum Schmelzen des Amines ausreichte, wurde sorgfältig vermieden. Das noch im Kobaltchlorid vorhandene Ammoniumchlorid wurde durch Erhitzen des Salzes in einem Strom von Chlorwasserstoffgas entfernt. Auch während dieser Operation wurde die Hitze nur sehr langsam gesteigert, um Schmelzen des Salzes und dadurch bedingte Einschlüsse

von Ammoniumchlorid in geschmolzenem Kobaltchlorid zu vermeiden.¹ Das in dieser Weise hergestellte Kobaltchlorid wurde als Probe I bezeichnet.

Für die Lösung der zweiten Kobaltochloridprobe wurde das Kobaltamin nach wenigstens einmaliger Auflösung in Ammoniak und Fällung mit Salzsäure in einem Dampfbade mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, bis alles Chlor und aller Chlorwasserstoff ausgetrieben war. Das so hergestellte Kobaltosulfat wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und ein großer Überschuss von Ammoniak hinzugefügt. Um das Kobalt von Alkalien und Kieselsäure zu befreien, elektrolysierten wir diese ammoniakalische Lösung in einer Platinschale, wobei ein Platindraht als Anode, die Schale als Kathode diente. Den Kobaltniederschlag wuschen wir sorgfältig mit reinem Wasser und lösten ihn in Chlorwasserstoffsäure, die durch einen Quarkühler frisch destilliert war. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Kristallisation wurde das Produkt zweimal umkristallisiert. Bei der dritten Kristallisation trockneten wir das Salz in einer Zentrifuge, wobei Platingoochtiiegel als Körbe und Platingiegel zur Aufnahme der Flüssigkeit dienten. Jede Spur des etwa bei der Elektrolyse im Kobalt eingeschlossenen Sulfates wurde wirksam in dieser Weise entfernt, denn schon die Mutterlauge von der zweiten Kristallisation gab bei der Prüfung keine Reaktion auf Sulfate.

Nachdem die Oberflächenfeuchtigkeit in einem Exsikkator über Kaliumhydroxyd entfernt war, wurde das Salz in einem Achatmörser gepulvert und in einer Platinschale im Luftbad erhitzt, um das Kristallwasser zu entfernen. Die ersten Wassermoleküle gehen unter 50° fort und wenn man die Temperatur nicht höher steigert, ist es möglich, das Schmelzen des Salzes zu vermeiden. Von RICHARDS² ist gezeigt worden, daß ein in dieser Weise getrocknetes Salz in Form eines Skeletts zurückbleibt, welches die Entfernung des Wassers aus den innersten Teilen ermöglicht, während, wenn Schmelzen beim Trocknen eintritt, ein Teil des ursprünglichen Salzes in eine undurchdringliche Schicht von wasserfreiem Salz eingeschlossen wird, so daß weiteres Entweichen von Wasser unmöglich ist. Außer bei den Analysen 3 und 11 vertrieben wir das zurückbleibende Kristallwasser beim schließlichen Erhitzen des Kobalt-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 194.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 194.

chlorids in einem trockenen Strom von Stickstoff und Chlorwasserstoffgas. Auch hier blieb die Temperatur zuerst so niedrig, daß das Salz nicht schmolz. Nachdem scheinbar alles Wasser vertrieben war, steigerten wir die Temperatur auf 400°. Bei den Analysen 3 und 11 wurde alles Wasser im Luftbade entfernt.

Silber: Reines Silber stellten wir in der in diesem Laboratorium üblichen Weise folgendermaßen dar: Zu einer verdünnten Silbernitratlösung setzten wir überschüssige Chlorwasserstoffsäure, schüttelten das entstehende Silberchlorid mehrfach mit reinem Wasser und reduzierten es dann zu metallischem Silber durch eine Lösung von Natriumhydroxyd und Invertzucker. Nach sorgfältigem Auswaschen des Metalles mit Wasser wurde es auf Kohle mit dem Gebläse geschmolzen und die Stücke durch Abreiben mit Sand und Ätzen mit Salpetersäure gereinigt. Sodann wurden sie in frisch destillierter Salpetersäure gelöst, worauf die überschüssige Salpetersäure durch gleichfalls frisch destilliertes Ammoniak neutralisiert und das Metall sodann mit Ammoniumformiat gefällt wurde, das aus frisch destillierter Ameisensäure hergestellt war. Nachdem das Silber mit reinem Wasser ammoniakfrei gewaschen war, wurde es wieder in einem Kalkschiffchen vor dem Gebläse geschmolzen. Die Silberstücke reinigten wir dann mit Salpetersäure und wuschen sie mit Wasser. Schließlich wurde das Silber elektrolytisch gefällt, wobei ein Teil desselben Anode war, während ein Stück reinstes Silber als Kathode benutzt wurde und eine konzentrierte Lösung eines der Silberstücke als Elektrolyt diente. Die elektrolytisch gefällten Kristalle wurden mit Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und auf einem Schiffchen von reinem Kalk in einem Porzellanrohre in elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff geschmolzen. Die geschmolzenen Massen wurden mit einer feinen Säge in Stücke geeigneter Größe geschnitten und mehrfach mit verdünnter Salpetersäure gereinigt, bis die Säure nicht mehr auf Eisen reagierte, von dem Spuren von der Säge auf die Oberfläche des Silbers gelangt waren. Die Stücke waren außerdem mit Ammoniak und Wasser gereinigt, an der Luft getrocknet und dann auf 300° im Vakuum erhitzt und abgekühlt. Sie wurden aufbewahrt in einem Exsikkator mit Kaliumhydroxyd.

Analysenmethode.

Das in einem Platinschiffchen enthaltene Kobaltchlorid wurde zuerst in einem Strom von Chlorwasserstoffsäuregas in einem Hart-

glasrohr erhitzt. Ein von Dr. M. A. HINES für die Untersuchung über das Atomgewicht des Kadmiums¹ und Mangans² hergestellter Apparat, der aus zwei Reihen Türmen bestand, die entweder reinen trockenen Chlorwasserstoff, Stickstoff oder Luft lieferten, wurde für diese Untersuchung freundlichst zur Verfügung gestellt. Den Chlorwasserstoff erzeugten wir durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, trockneten ihn durch fünf Türme, die mit Perlen gefüllt waren, welche mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet waren. Stickstoff bereiteten wir durch Überleiten eines Gemisches von Luft mit überschüssigem Ammoniak über erhitzte Rollen von Kupfergaze. Er wurde von Ammoniak befreit und weiter gereinigt durch Leiten durch drei Flaschen mit verdünnter Schwefelsäure und einen Turm mit Perlen, die mit Silbernitratlösung befeuchtet waren, zur Entfernung der Schwefelverbindungen, die von den Gummiverbindungen aus den Anfangsteilen des Apparates aufgenommen sein konnten. Zur Trocknung ging das Gas durch einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd, dann durch drei Türme mit schwefelsäurefeuchten Perlen und schliesslich durch ein Rohr mit sublimiertem Phosphor-pentoxyd. Die Luft wurde gereinigt durch einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd, dann durch vier Türme mit Perlen, die mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet waren und schliesslich durch ein Rohr mit Phosphor-pentoxyd.

Bei vorläufigen Versuchen, wo Kobaltochlorid in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas geschmolzen war, legierte sich das Platinschiffchen, welches das Salz enthielt, an der Oberfläche immer beträchtlich mit metallischem Kobalt. Diese Erscheinung wurde wahrscheinlich durch teilweise Dissoziation des Kobaltchloriddampfes bedingt, der sich immer in beträchtlicher Menge bildete, wenn das Salz kaum zum Schmelzen erhitzt wurde. Es war möglich, eine Temperatur von 400° zu erreichen, ohne dieser Schwierigkeit zu begegnen und deswegen wurde diese Temperatur bei der Herstellung aller Proben für die Analyse verwendet, obwohl das Salz hierbei nicht geschmolzen war.

Zuerst wurde das Salz sehr schwach in einem Chlorwasserstoffstrom mit wenig Stickstoff zusammen erhitzt, bis der grössere Teil

¹ BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 222. — BAXTER, HINES und FREVERT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 770.

² BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906).

von Ammoniumchlorid und Wasser ausgetrieben war, ohne daß das Salz schmolz. Sodann erhöhten wir die Temperatur und hielten sie schließlich wenigstens eine Stunde, gewöhnlich aber länger auf 400° . Nach Beendigung des Erhitzens wurde das Gemisch von Stickstoff und Chlorwasserstoff durch Stickstoff ersetzt und dieser wieder durch Luft, worauf das Schiffchen in das Wägegläschen gebracht wurde, ohne daß es mit der feuchten Luft in Berührung kam. Dies erfolgte mit Hilfe des Füllapparates, der für ähnliche Zwecke bei vielen Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium gedient hat.¹

Das Wägegläschen mit dem Schiffchen und Salz wurde, nachdem es eine Zeitlang im Exsikkator neben der Wage gestanden hatte, gewogen. Dann wurde das Schiffchen in eine Flasche mit 250 ccm reinem Wasser gebracht und das Wägegläschen ausgespült, worauf das Waschwasser der Lösung in der Flasche hinzugefügt wurde. Eine Spur unlöslichen Rückstandes sammelten wir durch Filtration der Lösung durch ein dünnes Filter in die mit Glasstopfen versehene Fällungsflasche. Das Filter wurde in einem gewogenen Platintiegel verbrannt. Dieser Rückstand, der hauptsächlich aus Kobaltoxyd bestand, betrug nie mehr als 2 bis 10 mg. Bei den Analysen 1, 2, 9 und 10 wurde eine geringe Gewichtszunahme des Schiffchens durch beginnende Dissoziation des Salzes und Bildung einer Legierung im Schiffchen beobachtet. Die Zunahme betrug nur 0.05 mg bei den Analysen 1 und 9, 0.66 mg bei den Analysen 2 und 10. — In diesen Fällen wurde das Gewicht des Schiffchens nach dem Lösen des Kobaltchlorids in Wasser, Waschen und Trocknen bei 100° bestimmt und für die Berechnung benutzt. Diese zwei Analysen gaben Werte, die im wesentlichen mit denen der übrigen übereinstimmen.

Aus dem korrigierten Gewicht des Kobaltchlorids liefs sich sehr nahezu die erforderliche Menge des reinen Silbers berechnen. Dies wurde ausgewogen und in frisch destillierter Salpetersäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, in einem kleinen mit Kugelsäule zur Vermeidung von Verlusten durch Spritzen versehenen Kolben gelöst. Nach dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser wurden die nitrosen Dämpfe durch schwaches Erhitzen ausgetrieben. Dann wurde die Silbernitratlösung, nachdem sie auf etwa 1% verdünnt war, langsam unter fortdauerndem Umrühren in die Lösung von Kobaltchlorid gegossen, die in der Fäll-

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59.

lungsflasche auf die gleiche Konzentration gebracht war, worauf der Kolben eine Zeitlang geschüttelt wurde. Fällung und darauf folgende Filtration des Silberchlorids wurden in einem Raum aus rotem Glas ausgeführt.

Nachdem die Lösung etwa zwei Tage unter gelegentlichem Schütteln gestanden hatte und die oben stehende Flüssigkeit fast vollkommen klar geworden war, wurden Teile von 25 ccm der Lösung mit $\frac{1}{100}$ n.-Lösung von Silbernitrat und Kaliumchlorid im Nephelometer¹ auf Überschufs von Chlor oder Silber geprüft, und wenn erforderlich, wurde entweder Silbernitrat- oder Kaliumchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt und das Schütteln und Prüfen wiederholt, bis die Silber- und Chlormenge äquivalent war. Die Prüfungslösungen brachten wir immer in den Fällungskolben zurück, da sie merkliche Mengen von Silberchlorid enthielten. Das Gewicht des schliesslich erhaltenen Silberchlorids wurde mit Rücksicht auf die neueingeführten Mengen korrigiert.

Nachdem der genaue Endpunkt gefunden war, wurde ungefähr $\frac{1}{10}$ g überschüssiges Silbernitrat zugefügt, um möglichst vollständige Fällung des Silberchlorids zu bewirken. Dann wurde die Flasche wieder geschüttelt und blieb bis zur völligen Klärung stehen. Der Silberchloridniederschlag wurde auf einem Goochtiigel gesammelt, nachdem er mehreremal mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat und schliesslich zehnmals mit reinem Wasser gewaschen war. Dann wurde er in einem elektrischen Ofen fünf Stunden lang auf 180° erhitzt, im Exsikkator abgekühlt und gewogen.

Um die noch vorhandene Feuchtigkeit im getrockneten Silberchlorid zu bestimmen, brachten wir es jedesmal so vollständig wie möglich in einen Porzellantiegel, wogen es, schmolzen es hierauf durch Erhitzen des kleinen bedeckten Tiegels in einem grossen Tiegel und wogen nochmals.

Obwohl das Filtrat und die silbernitrathaltigen Waschwässer fast frei von gelöstem Silberchlorid waren, enthielten die reinen Waschwässer merkliche Mengen dieses Stoffes. Das in dem Filtrat und den Waschwässern gelöste Silberchlorid bestimmten wir durch Vergleich mit einer Chloridlösung von bekanntem Gehalt im Nephelometer. Es ist neuerdings in diesem Laboratorium von RICHARDS und STÄHLER gefunden worden, dass man genauere Resultate erhält, wenn die Lösung zuerst mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht

¹ RICHARDS und WELLS, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

und dann unmittelbar vor der Prüfung angesäuert wird.¹ Dies Verfahren wurde bei den meisten Analysen eingehalten. Die Prüfung fand kurz nach der Filtration statt, so daß die suspendierten Teile nicht Zeit hatten, sich abzusetzen.

Nachdem Filtrat und Waschwässer auf gelöstes Silberchlorid untersucht waren, filtrierten wir sie durch ein dünnes Filter, um eine geringe Menge von mechanisch aus dem Goochtiigel losgerissenem Asbest zu sammeln. Das Filter wurde mit Ammoniak ausgewaschen, um das Silbernitrat zu lösen, das sich eventuell darauf befand und das bei der Nephelometerprobe bestimmt war; sodann wurde es in einem gewogenen Platintiegel geglüht.

Für den größten Teil der Untersuchung kam eine kurzarmige Troemnerwage zur Anwendung, die bei einer Belastung von 50 g bis auf $\frac{1}{50}$ mg empfindlich war. Die goldplattierten Messinggewichte wurden dreimal sorgfältig bis auf $\frac{1}{100}$ mg geeicht und für keinen andern Zweck benutzt. Die Wägungen erfolgten durch Substitution mit Gegengewichten, die den zu wägenden Gegenständen nach Möglichkeit gleich waren.

Um die wirkliche Vakuumkorrektur für Kobaltochlorid anwenden zu können, bestimmte Herr Dr. M. A. HINES gleichzeitig mit der analogen Untersuchung über Mangan die Dichte dieses Stoffes. Das Salz wurde zuerst in einem Platinschiffchen im Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen und dann das verdrängte Toluol in dem früher beschriebenen Pyknometer bestimmt.²

Dichte von CoCl_2 .		
Dichte des Toluols = 0.86166.		
Gew. von CoCl_2 im Vakuum	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum	Dichte von CoCl_2 $25^\circ / 4^\circ$
4.8719 g	1.2522 g	3.352
4.6520	1.1991	3.343
		Mittel: 3.348

Die folgenden Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung: Kobaltchlorid: + 0.000215; Silber: - 0.000029; Silberchlorid, + 0.000073.

Ein Beweis für die Reinheit des Silbers und das Fehlen merklicher Okklusion durch das Silberchlorid erhält man aus der Beziehung zwischen der bei den Titrationen verbrauchten Silbermengen und dem gefundenen Silberchlorid. Im ganzen ergaben 29.46524 g

¹ RICHARDS, *Amer. Chem. Journ.* 35 (1906), 512.

² BAXTER und HINES, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

Das Atomgewicht des Kobalts.

Reihe I. $\text{CoCl}_2 : 2\text{Ag}$. $\text{Ag} = 107.930$. $\text{Cl} = 35.473$.

Nr. der Analyse	Probe von CoCl_2	Gewicht d. CoCl_2 im Vakuum in g	Gewicht d. Rückstandes in g	Gewichts-änderung des Schiffchens in g	Gewicht des Silbers in Vakuum in g	Gewicht des zu-gesetzten oder abgezog. Silbers in g	Korr. Gewicht von CoCl_2 in g	Korr. Gewicht v. Silber in g	Atom-gewicht v. Kobalt
1	I	1.09971	0.00007	+0.00005	1.82639	+0.00012	1.09959	1.82671	58.991
2	I	1.47808	0.00009	+0.00066	2.45404	-0.00006	1.47788	2.45398	59.005
3	II	3.84144	0.00011	0.00000	6.38106	-0.00025	3.84133	6.38081	59.005
4	II	3.64337	0.00015	0.00000	6.05233	+0.00009	3.64342	6.05232	58.999
5	II	2.96330	0.00015	0.00015	4.92221	+0.00023	2.96315	4.92244	58.995
6	II	3.48435	0.00017	0.00017	5.78776	+0.00039	3.48418	5.78815	58.991
7	II	3.29530	0.00007	0.00007	5.47391	+0.00019	3.29528	5.47410	58.995
8	I	1.57670	0.00015	0.00015	2.61889	+0.00016	1.57655	2.61905	58.992
Mittel									58.997

Reihe II. $\text{CoCl}_2 : 2\text{AgCl}$.

Nr. d. Analyse	Probe von CoCl_2	Gew. d. CoCl_2 im Vakuum in g	Gewicht d. Rückstandes in g	Gewichts-änderung d. Schiffchens in g	Gewicht von AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht v. AgCl aus d. Waschwasser in g	Korr. Gewicht v. CoCl_2 in g	Korr. Gewicht v. AgCl in g	Atom-gewicht v. Kobalt
9	I	1.09971	0.00007	+0.00005	2.42529	0.00011	0.00016	0.00142	1.09959	2.42676	59.009
10	I	1.47808	0.00009	+0.00066	3.25929	0.00028	0.00006	0.00188	1.47788	3.26095	58.988
11	II	3.84144	0.00011	0.00000	8.47596	0.00040	0.00000	0.00179	8.47133	8.47735	59.014
12	II	2.96335	0.00015	0.00015	6.53901	0.00038	0.00035	0.00121	2.96315	6.54019	58.997
13	II	3.48435	0.00017	0.00017	7.69032	0.00058	0.00017	0.00098	3.48418	7.69084	58.986
14	II	3.29530	0.00007	0.00007	7.27146	0.00049	0.00018	0.00169	3.29528	7.27284	59.002
15	I	1.57670	0.00015	0.00015	8.47946	0.00032	0.00011	0.00087	1.57655	8.48012	58.982
Mittel von Reihe I u. II:											58.997

Silber, 39.14905 g Silberchlorid, was einem Verhältnis von 100.000:132.865 entspricht. RICHARDS und WELLS fanden dies Verhältnis 100.000:132.867.

Es soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß der beobachtete Wert für das Atomgewicht des Kobalts zu niedrig ausgefallen sein würde, wenn das aus dem Amin hergestellte Salz nach dem Erhitzen noch merkliche Mengen von Ammoniumchlorid enthalten hätte. Wenn andererseits das aus dem kristallisierten Salz hergestellte Chlorid Spuren von Wasser enthielt, so müßte das Resultat zu hoch werden. Das Mittel aller Werte, die mit einem Salz aus dem Amin erhalten wurden, ist 58.995, während das Mittel der Werte mit einem Salz aus dem kristallisierten Chlorid 58.998 ist. Die sehr geringe Differenz zwischen diesen Werten liegt innerhalb der Fehler der Bestimmungen. Offenbar war das Salz in allen Fällen frei von Ammoniumchlorid und Wasser. Das fast vollständige Fehlen von Ammoniumchlorid ergab sich auch aus zwei Versuchen, bei denen das Amin in einem Chlorwasserstoffstrom in der gewöhnlichen Weise erhitzt, das entstehende Produkt dann in Wasser gelöst und das Kobalt mit ammoniakfreiem Natriumhydroxyd gefällt wurde. In einem Falle wurde bei Anwendung von 1.76 g Kobaltchlorid in der filtrierten Lösung bei Prüfung mit NESSLERs Reagenz 0.00025 g Ammoniumchlorid, im andern Falle in 2.13 g Kobaltchlorid 0.00005 g Ammoniumchlorid gefunden. Diese Verunreinigung würde das beobachtete Atomgewicht um 0.004 im ersten Falle und nur um 0.001 im zweiten Falle erniedrigt haben. Der Mittelwert 0.008 ist genau der Unterschied zwischen den Mittelwerten der beiden Materialproben. Wird diese Korrektion bei den Analysen angebracht, wo das Kobaltamin zur Verwendung kam, so steigt der Mittelwert von Reihe 1 und Reihe 2 auf 58.998, eine Änderung, die zu vernachlässigen ist.

Einerlei, ob diese Korrektion angewendet wird oder nicht, der Mittelwert von Reihe 1 und 2 bestätigt sehr gut den Wert 58.995, der früher durch Analyse des Bromides erhalten wurde. Demnach kann für das Atomgewicht von Kobalt, wie früher, die Zahl 59.00, bezogen auf Silber gleich 107.930, angenommen werden.

Dem „CYRUS M. WARREN Fund for Research in Havard University“ sind wir für viele Platin-, Quarz- und andere Gefäße zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College, 10. Aug. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröfserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreifsig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

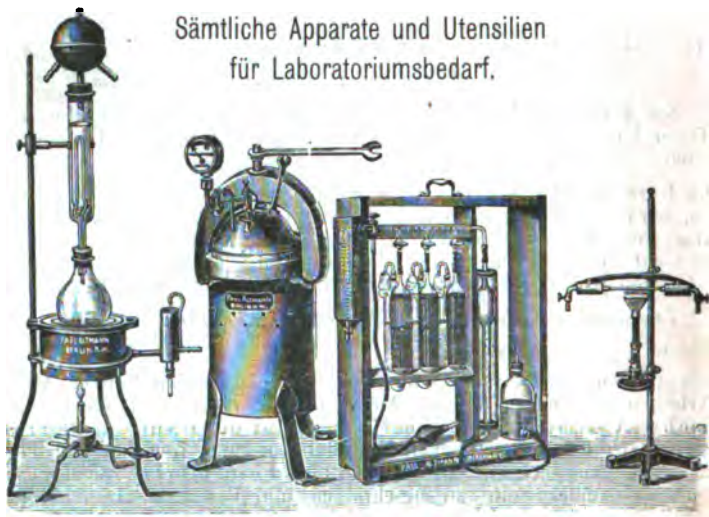
Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.

Paul Altmann

Luisenstrasse 47 **Berlin NW. 6** Ecke Schumannstr.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Sämtliche Apparate und Utensilien
für Laboratoriumsbedarf.

== Große illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Neue Trockenkästen mit Einrichtung für vorgewärmte Luft. Modell
I. Chem. Universitäts-Institut Berlin.

Verbesserte Siedobleche nach v. Babo. D. R. G. M.

Neue Verbrennungsöfen für Elementaranalyse nach Prof. Volhard.

Autoklaven für Hochdruck von 10 bis 200 Atmosphären.

Calorimeter zur Brennwertbestimmung nach Mahler — Kroeker
Hempel etc. — **Bodenkundliche Apparate.**

Gasanalytische Apparate — **Molekulargewichtsbestimmungsapparate,**
Maßanalytische Apparate — **Normalinstrumente.**

== Einrichtung von Nahrungsmittel-Untersuchungs-Laboratorien. ==

Bechergläser — **Kochflaschen** — **Destillations-**
kolben — **Reagiergläser** aus widerstandsfäh-
Hartglas (Spezial-Marke). — **Anerkannt beste Glas-Qualität**
etc. etc. etc.

Anfertigung wissenschaftlicher Apparate und Gerätschaften
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ARNAG-Breslau, **J. M. VAN BENMELLEN**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris,
B. BRAUNER-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aschen,
W. CROOKES-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-
Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-
Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Genf, **K. KRAUT**-
Hannover, **F. W. KÜSTER**-Charlottenburg, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W.**
MALLET-Virginia, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von **Leopold Voss.**

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
M. Le Blanc und K. Novotný, Über die Kautstizierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat im Kalk. Mit 1 Figur im Text. (18. August 1906.)	181
Gregory Paul Baxter und Murray Arnold Hines, Revision des Atomgewichtes von Mangan. (5. September 1906.)	202
Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (25. August 1906.)	223
B. M. Margosches, Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats. II. Mitteilung. (18. September 1906.)	231
Ernst Beckmann, Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin. (4. August 1906.)	236
F. Haber und F. Fleischmann, Über die Knallgaskette. I. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text. (31. August 1906.)	245

Dieses Heft ist ausgegeben am 13. November 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 30. Oktober 1906):

- Max Gröger, Über die Chromate des Nickels. (16. Oktober 1906.)
 J. Sand und F. Kästle, Dichromat und Chromat. (6. Oktober 1906.)
 J. Sand und F. Eisenlohr, Zur Kenntnis der Polymolybdate. I. Stufenweise Neutralisation des käuflichen Ammoniummolybdates. (6. Oktober 1906.)
 J. Sand und F. Eisenlohr, Zur Kenntnis der Polymolybdate. II. Einwirkung des Jodid-Jodatgemenges auf Ammoniummolybdat. (6. Oktober 1906.)
 N. S. Kurnakow und A. N. Kusnetzow, Kadmide des Natriums. (20. Okt. 1906.)
 N. S. Kurnakow und S. F. Zemezuznyi, Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen. (20. Oktober 1906.)
 E. Heyn und O. Bauer, Kupfer und Phosphor. (25. Oktober 1906.)
 W. Gürtler und G. Tammann, Met. Mitt. XXXVIII. Über Kupfernickellegierungen. (27. Oktober 1906.)
 A. v. Vegesack, Met. Mitt. XXXIX. Über Zink-Thallium- und Zink-Eisenlegierungen. (27. Oktober 1906.)
 R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Untersuchungen über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaars. (30. Oktober 1906.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Aufertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über die Kaustizierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk.

Von

M. LE BLANC und K. NOVOTNÝ.

Mit 1 Figur im Text.

Obzwar die Kaustizierung einen so wichtigen Prozeß der chemischen Technik darstellt und die Klagen über den unvollständigen Verlauf der Reaktion nicht verstummen wollen, finden sich doch in der Literatur wissenschaftliche Untersuchungen dieses Gegenstandes nur ganz spärlich. Einer älteren Arbeit von LUNGE und SCHMID,¹ welche nur rein experimentelle Tatsachen ohne theoretische Beurteilung enthält, folgten erst im verflossenen Jahre die Abhandlungen von LUCAS² (aus dem Nachlaß von BODLÄNDER), in welchen der Kaustizierungsvorgang physikalisch-chemischen Betrachtungen unterworfen wurde.

Wir selbst hatten bereits vor drei Jahren die Aufgabe in Angriff genommen, den erwähnten Vorgang eingehend zu untersuchen. Aus der Reaktionsgleichung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ ergibt sich, da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 als Bodenkörper vorhanden sind, die Gleichgewichtsbedingung $K = \frac{(\text{OH}')^2}{\text{CO}_3''}$. Diese Konstante läßt sich auch theoretisch aus den Löslichkeiten bzw. Löslichkeitsprodukten bei der entsprechenden Temperatur berechnen: $K = \frac{k_1}{k_2}$, wenn $k_1 = \text{Ca}^{++} \cdot (\text{OH}')^2$, $k_2 = \text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3''$ die Löslichkeitsprodukte bedeuten. Bezeichnen wir die Löslichkeiten der Ca-Verbindungen durch $L_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), 3286.

² Z. f. Elektrochem. 11 (1905), 186 und Zeitschr. angew. Chem. 18 II, (1905), 1187.

und L_{CaCO_3} , so berechnen sich daraus die Löslichkeitsprodukte folgendermaßen:

$$\text{Ca}^{++} = \frac{1}{2} \text{OH}' = L_{\text{Ca(OH)}_2}, \quad \text{Ca}^{++} = \text{CO}_3^{--} = L_{\text{CaCO}_3}$$

also

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4 L^3_{\text{Ca(OH)}_2}}{L^2_{\text{CaCO}_3}}.$$

Hierbei ist noch die unvollständige Dissoziation des Calciumhydroxyds zu berücksichtigen; sie ergibt sich bei 0° aus den von **ARRHENIUS**¹ zusammengestellten Gefrierpunktsbestimmungen zu 0.80. Bei 100° ist sie aus Siedepunktsbestimmungen nicht zu ermitteln wegen der Kleinheit der Siedepunktserhöhung. Da auch die Leitfähigkeit infolge ungenügender Grundlagen uns hierbei im Stiche läßt, so müssen wir zurzeit von der Bestimmung der Konstanten für diese Temperatur absehen. Bemerkt sei nur noch, daß nach **HEROLD**² der Dissoziationsgrad bei höherer Temperatur kleiner sein soll. Die Dissoziation des CaCO_3 nehmen wir als vollständig an, doch ist bei diesem Salze ein anderer Umstand in Betracht zu ziehen; es ist in wässriger Lösung bekanntlich stark hydrolytisch gespalten, daher ergibt sich aus seiner Löslichkeit in reinem Wasser ohne Berücksichtigung der Hydrolyse nicht der richtige Wert für die CO_3^{--} -Konzentration. Um ihn zu erhalten, muß der Grad der Hydrolyse bekannt sein.

Bestimmung der Hydrolyse des CaCO_3 .³

Über den Grad der Hydrolyse von CaCO_3 liegen nur wenig Anhaltspunkte vor. **BODLÄNDER**⁴ ist rein rechnerisch auf zwei verschiedenen Wegen zu ziemlich gut übereinstimmenden Werten für die Hydrolyse von BaCO_3 und CaCO_3 (für letzteres 80% und 83%) gelangt. Einen geeigneten Weg zur experimentellen quantitativen Bestimmung der hydrolytischen Spaltung der Erdalkalikarbonate haben **GARDNER** und **GERASSIMOFF**⁵ eingeschlagen. Sie bestimmten nämlich die Leitfähigkeiten gesättigter BaCO_3 -Lösungen in verdünnten Natronlaugen, wobei sie die Konzentration der letzteren so lange steigerten, bis der auf das BaCO_3 entfallende Leitfähigkeitszuwachs konstant

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 631.

² *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 419.

³ Die experimentellen Bestimmungen wurden von Herrn **RUBINSTEIN** ausgeführt.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 23.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 359.

blieb, d. h. die Hydrolyse durch die genügend hohe OH' -Konzentration vollständig zurückgedrängt war. Wir bedienten uns außer dieser Methode noch der direkten gewichtsanalytischen Bestimmung, bei höherer Temperatur kam nur letztere in Betracht.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Zelle nach BÖTTGER¹ mit unplatinierten Pt-Elektroden verwendet. Das Leitfähigkeitswasser zeigte $\kappa_{18} = 0.44 \cdot 10^{-6}$ und $\kappa_{25} = 0.68 \cdot 10^{-6}$. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde in einem Thermostaten von 18° C geschüttelt und während der Messungen in demselben auf einem besonderen Halter vertikal aufgehängt. Die Aufgüsse der Lösungsmittel wurden so oft gewechselt, bis sich die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung nicht mehr änderte.

Nachdem die Leitfähigkeitsbestimmung in einer reinen wässrigen BaCO_3 -Lösung gute Übereinstimmung mit den Resultaten von GARDNER und GERASSIMOFF ergeben hatte, wurden zunächst die Leitfähigkeiten rein wässriger gesättigter Lösungen von Kalzit und kalt gefälltem CaCO_3 untersucht. Bei Kalzit ergaben sich für $\kappa_{18} \cdot 10^6$ die Werte: 27.55, 27.51, 27.42, 27.69, 27.59, 27.56, 27.72, 27.77, 27.89, im Mittel 27.63 und nach Abzug der sp. Leitfähigkeit des Wassers: $\kappa_{18} = 26.95 \cdot 10^{-6}$ — KOHLRAUSCH² findet $\kappa_{17.4} = 26.67 \cdot 10^{-6}$. Bei gefälltem CaCO_3 wurde gefunden für $\kappa_{18} \cdot 10^6$: 29.13, 29.19, 29.25, 29.31, 29.37 28.10, im Mittel 29.06, abzüglich der sp. Leitfähigkeit des Wassers: $\kappa_{18} = 28.38 \cdot 10^{-6}$, nach KOHLRAUSCH $\kappa_{17.4} = 28.28 \cdot 10^{-6}$. Es herrscht also zwischen unseren und den KOHLRAUSCHschen Werten eine befriedigende Übereinstimmung.

Die kohlenstofffreien NaOH -Lösungen wurden nach dem Verfahren von PAUL³ in gußeisernen Flaschen bereitet, indem in kohlenstofffreies Wasser in Wasserstoffatmosphäre Na-Metall eingetragen wurde. Durch Titration mit Methylorange und Phenolphthalein konnte kein Karbonat nachgewiesen werden.⁴

Die Konzentration der angewandten Laugen wurde von etwa 0.0001n. bis zu 0.004n. gesteigert; die Resultate sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Zu diesen und allen folgenden Versuchen wurde nur Kalzit (klare Kristalle von Doppelspat) verwendet. Die ziemlich großen Schwankungen der letzten Werte sind wohl auf die relativ grobe Leitfähigkeit der

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 531.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 237.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 109.

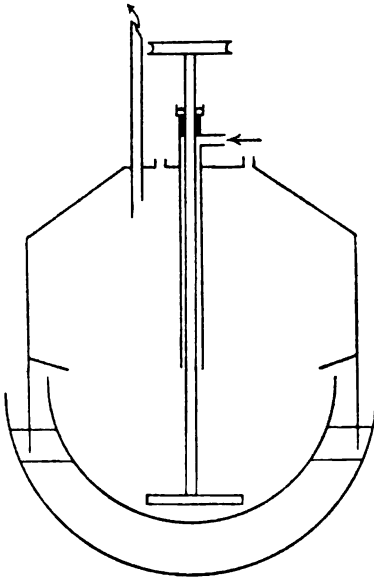
⁴ KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 134.

Tabelle 1.

18° C $x_{\text{NaOH}} \cdot 10^6$	$x(\text{NaOH} + \text{CaCO}_3) \cdot 10^6$	$x_{\text{CaCO}_3} \cdot 10^6$	
		Mittelwerte	
84.41	52.90 bis 52.95	52.91	18.50
206.58	217.58 „ 217.62	217.60	11.07
275.80	283.83 „ 284.86	284.34	9.04
400.43	407.86 „ 407.42	407.40	6.97
509.47	514.89 „ 515.96	515.42	5.95
696.29	701.48 „ 703.70	702.56	6.27
			Mittelwert 6.11

Wenn für $\Delta_{\infty} \frac{1}{2} \text{Ca}^{++} = 51.46$, $\frac{1}{2} \text{CO}_3^{--} = 60.0$ gesetzt wird, so berechnet sich aus dem Wert $x_{\text{CaCO}_3} = 6.11 \cdot 10^{-6}$ die Löslichkeit zu 2.74 mg CaCO_3 pro 1 l.

konzentrierteren Natronlaugen im Vergleich zu dem auf das Kalzit entfallenden Leitfähigkeitsanteil und die damit verknüpfte Ungenauigkeit zurückzuführen.



Aus diesen Messungen können wir nun ohne weiteres das Löslichkeitsprodukt des nicht hydrolysierten CaCO_3 berechnen. Es ergibt sich aus dem Mittel der beiden letzten Werte (Tabelle 1) $x_{\text{CaCO}_3} = 6.11 \cdot 10^{-6}$ eine Löslichkeit von 2.74 mg CaCO_3 in 1 l.

Wie schon vorhin erwähnt, wurden auch rein analytische Löslichkeitsbestimmungen gemacht, sowohl in reinem Wasser wie in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 18° und 95°–100° C. Die Sättigung geschah in einer ca. 3 bis 4 l fassenden Nickelschale, welche sich in einer größeren mit Öl beschickten Eischale befand. Über die Nickelschale war eine Glocke aus Nickelblech gestülpt,

deren unterer Teil in das Öl tauchte. An passenden Stellen der Glocke waren Öffnungen für einen Rührer mit Hg-Verschluss, Thermometer, Heberohr, Zu- und Ab-Leitungsrohr für CO_2 -freie Luft angebracht (siehe Figur). Das Ableitungsrohr diente unter Umständen

als Rückflusskühler. Die in diesem Apparat unter sorgfältigem CO_2 -Ausschluss gesättigten CaCO_3 -Lösungen wurden klar abgehebert und zur Sicherheit noch filtriert, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und eingeeengt. Nach Neutralisation mit Ammoniak wurde dann in üblicher Weise der Kalk als Oxalat gefällt und als CaO bestimmt. Zu jeder Analyse wurden 6—10 l der gesättigten Lösung verwendet. Die Temperatur von 95—100° C wurde durch Anheizen des Ölbad es erzeugt. Die Filtration der bei dieser Temperatur gesättigten Lösungen geschah auf einem Heißwassertrichter. Bei Zimmertemperatur konnte von ungesättigten und übersättigten Lösungen ausgegangen werden; es stellte sich derselbe Endzustand her. Über Einzelheiten gibt die Tabelle 2 Aufschluss.

Tabelle 2.

Löslichkeit von CaCO_3 in mg pro 1 l							Hydrolyse	
bei 18° C				bei 95—100° C			18° C	95—100° C
Mittelw.				Mittelw.				
in reinem Wasser				in reinem Wasser				
12.6	12.8	12.9	12.8	20.5	20.9	20.7		
in ca. 0.0001 n. NaOH				in ca. 0.0001 n. NaOH				
8.7	8.7	8.8	8.7	9.4	9.8	9.6		
in ca. 0.001 n. NaOH				in ca. 0.001 n. NaOH				
4.1	4.1	4.3	4.2	6.9	6.8	6.9		
in ca. 0.01 n. NaOH				in ca. 0.01 n. NaOH				
4.3	4.2	4.3		5.5	5.9	5.7	67 %	72 %

Tabelle 3.

Temp.	Löslichkeit des CaCO_3 in mg in 1 l				Hydrolyse	
	in reinem Wasser	in NaOH-Lösung		aus der Leitfähigkeit	berechnet	
		aus d. Leitfähigkeit ber.	direkte Bestimmung		aus der Leitfähigkeit	aus der direkten Bestimmung
		Mittelwert 3.5				
18° C	12.8	2.7	4.2	80 %		67 %
95—100° C	20.7		5.7	—		72 %

Aus der Tabelle 3, in der die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate und die daraus berechneten Werte der Hydrolyse nebeneinander stehen, ist zu ersehen, daß in Anbetracht der erheblichen

Fehlerquellen die Übereinstimmung zur Not befriedigend genannt werden darf. Was die von anderen Forschern für die Löslichkeit von CaCO_3 in reinem Wasser gefundenen Werte betrifft, so sei auf die Zusammenstellung in ABEGGS Handbuch II, 2, 157 verwiesen.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Wir können nun zur theoretischen Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für 18°C nach der Formel $K = \frac{4 \cdot L'^3_{\text{Ca(OH)}_2}}{L'^2_{\text{CaCO}_3}}$ schreiten, wobei durch L'_{CaCO_3} die Löslichkeit des nicht hydrolysierten CaCO_3 bezeichnet wird; die Berechnung für 100° ist leider, wie schon angedeutet, infolge mangelnder Kenntnis des Dissoziationsgrades von Calciumhydroxyd nicht ausführbar.

Die Löslichkeit des CaO in reinem Wasser wurde schon mehrfach, jedoch mit schwankendem Resultat bestimmt.¹ Wir benutzen die von D'ANSELMES² gefundenen Werte, wonach 1 l bei 18° 1.19 g CaO (extrapoliert) enthält. Wir bekommen somit, wenn wir den bei 0° bestimmten Dissoziationsgrad des Calciumhydroxyds für 18° annehmen:

$$K_{18} = \frac{4 \cdot \left(0.80 \frac{1.19}{56}\right)^3}{\left(\frac{0.0035}{100}\right)^2} = 16040.$$

Ohne Berücksichtigung der Hydrolyse ergibt sich ein erheblich verschiedener Wert:

$$K_{18} = \frac{4 \cdot \left(0.80 \frac{1.19}{56}\right)^3}{\left(\frac{0.0128}{100}\right)^2} = 1200.$$

Kautizierungsversuche.

Diese Versuche umfassen die Gleichgewichtsbestimmungen der Kautizierung von 1, 2, 3n Soda- und Pottasche-Lösungen mit Kalk.

Wir suchten zumeist das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, indem wir einerseits die Alkalikarbonat-Lösungen mit

¹ Z. f. Elektroch. 11 (1905). 420.

² Bull. soc. chim. Paris [3] 29 (1904), 986.

überschüssigem CaO , andererseits das gelöste Alkalihydroxyd mit überschüssigem CaCO_3 versetzten und so lange schüttelten, bis sich die Zusammensetzung der Lösung nicht mehr änderte. Die Soda- und Pottasche-Laugen wurden aus reinen Präparaten pro analysi von MERCK hergestellt. Auch das verwendete Ca-Karbonat war ein gefälltes reines Salz pro analysi von MERCK, enthielt jedoch ca. 0.1 % CaSO_4 . CaO wurde aus diesem CaCO_3 durch Glühen in Pt-Gefäßen gewonnen.

Die Herstellung der CO_2 -freien NaOH -Lösungen geschah ohne große Schwierigkeiten nach dem schon erwähnten Verfahren von PAUL. Bei Kalilauge bot jedoch dieser Weg wegen der Heftigkeit der Reaktion Schwierigkeiten, so daß wir schließlich folgenden einschlugen: Die karbonathaltige Kalilauge wurde mit etwas mehr Barytwasser, als dem Karbonatgehalt entsprach, versetzt, erhitzt, nach 24 Stunden die klare Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert und das in Lösung befindliche Ba mit wenig überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt. Nach wiederholter Filtration erhielten wir eine Lauge, die nur noch 0.2 % Karbonat nebst 0.3 % Sulfat und Spuren Ba enthielt. Diese Operation geschah natürlich unter Ausschluss von CO_2 in Wasserstoffatmosphäre. Bei den 2 und 3n Alkalilaugen konnten wir einfacher in der Art verfahren, daß wir die mit Alkohol gereinigten käuflichen Präparate nach mehrfachem Abspülen mit CO_2 -freiem Wasser in einem solchen Wasser in Wasserstoffatmosphäre lösten; sie lieferten Laugen mit nur 1.5—2.0 % Karbonat, die für unsere Zwecke genügten.

Da das Gleichgewicht im allgemeinen von der Temperatur abhängig ist, so dehnten wir unsere Untersuchungen auf verschiedene Temperaturen aus. Bei den Na-Verbindungen kamen außer Zimmertemperatur (20—25°) Temperaturen von 60°, 100°, 150° C in Anwendung, bei den Kaliverbindungen Zimmertemperatur und 100° C. Diese Temperaturen wurden teils in Wasserthermostaten, teils in Luftbädern erzeugt; auf große Konstanz der Temperatur brauchte keine Rücksicht genommen zu werden. Was die Reaktionsgefäße anbelangt, so mußte Glas wegen seiner Löslichkeit in Alkali ausgeschlossen werden, und es wurden Eisenbomben mit Deckel von 150—200 ccm Inhalt verwendet. Bei einigen Versuchen gelangten auch mit Silber gelötete Nickel-Erlenmeyerkölbchen mit eingeschliffenen Eisenstopfen zur Verwendung, beide Arten von Gefäßen mit gutem Erfolg. Die beschickten Gefäße wurden an einer horizontalen Welle des Thermostaten senkrecht zu dieser angebracht, so daß bei Um-

dreherung der Welle für gutes Schütteln gesorgt war. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: Die Bomben wurden mit Lösung und einem Überschuß von 20—30 % an CaO bzw. mit überschüssigem CaCO_3 beschickt und in den Thermostaten eingelegt.¹ Nach bestimmten Zeiten wurden die Bomben aus dem Thermostaten genommen, eventuell möglichst rasch abgekühlt, ihr Inhalt schnell filtriert und analysiert.

Die Analyse der kaustizierten Laugen geschah mittels der titrimetrischen Methode von CL. WINKLER, indem zunächst die Gesamtalkalität mit Salzsäure und Methylorange, dann in einer anderen Probe nach Fällung des Karbonats durch BaCl_2 der Hydroxydgehalt mit Oxalsäure bzw. Salzsäure und Phenolphthalein bestimmt wurde. Diese Methode lieferte bei den konzentrierteren Lösungen bei genügendem Überschuße an BaCl_2 ² befriedigende Resultate. Bei 0.1 n. Lösungen wurde sie jedoch für unsere Zwecke unbrauchbar. Wir suchten zunächst den Übelstand in der Anwendung der zwei verschiedenen Indikatoren und trachteten diesen Fehler dadurch auszuschneiden, daß wir einerseits die Säurelösung mit beiden Indikatoren auf $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung einstellten und so für jeden Indikator einen besonderen Normalfaktor bestimmten, andererseits überhaupt die Anwendung von Methylorange vermieden und die Gesamtalkalibestimmung nach Zufügung überschüssiger titrierter Salzsäure und Auskochen der Kohlensäure durch Rücktitration mittels Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalein vornahmen. Der in letzterer Weise ermittelte Neutralisationspunkt in karbonathaltigen Laugen stimmte mit demjenigen, welcher sich aus Leitfähigkeitsbestimmungen ergab, vorzüglich überein. Es zeigte sich jedoch bald, daß der Fehler nicht in der Gesamtalkalibestimmung, sondern in der OH-Bestimmung lag. Aus einem bisher unerklärten Grunde wird nämlich die sonst ganz neutrale BaCl_2 -Lösung durch Zufügung von Na_2CO_3 , wobei BaCO_3 ausfällt, sauer; nur bei geringen Na_2CO_3 -Konzentrationen tritt infolge der verzögerten BaCO_3 -Ausfällung alkalische Reaktion auf (Tabelle 4).

Demzufolge wurde natürlich bei der OH-Bestimmung immer etwas weniger Säure verbraucht als es dem tatsächlichen Hydroxydgehalt

¹ Ist der Thermostat ein Luftbad, so empfiehlt es sich, falls bei 100° C gearbeitet wird, die Bomben in siedendem Wasser vorzuwärmen und erst dann in das Luftbad einzulegen.

² KÜSTER, *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 127. — NOVOTNY, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 495.

Tabelle 4.

(Str.)

Zu den einzelnen Lösungen wurde stets soviel 2 n. BaCl_2 -Lösung zugesetzt, daß nach Ausfällung der CO_2 noch ein Überschufs von 10 ccm 2 n. BaCl_2 verblieb.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung		Aussehen der Lösung nach Zufügung von BaCl_2 und Phenolphthalein	Hinzugefügte Menge von 0.05 n. Ba(OH)_2 in ccm	Bemerkung
	ccm H_2O	ccm 0.1 n. Na_2CO_3			
1 ¹	99	1	bleibt rot	—	Diese Mengen waren nötig, um eben wieder eine rote Färbung zu erzeugen.
2	98	2	wird allmähl. farblos	2 Tropfen	
3	97	3	"	3 "	
4	96	4	farblos	0.2 ccm	
5	95	5	"	0.23	
6	90	10	"	0.30	
7	80	20	"	0.32	
8	70	30	"	0.35	
9	60	40	"	0.40	
10	50	50	"	0.40	
11	40	60	"	0.40	
12	0	100	"	0.38	
13 ²	90	10	"	0.35	

¹ Mit 0.3 ccm HCl bis farblos titriert.

² Bei diesem Versuche wurde ein Überschufs von 20 ccm 2 n. BaCl_2 verwendet.

der Lauge entsprach, und deshalb auch der Karbonatgehalt höher gefunden, wie besonders deutlich folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 4a.

(M.)

Zu einer Mischung von 20 ccm 0.1 n. Ba(OH)_2 + 25 ccm 0.1 n. KCl wurden verschiedene Mengen K_2CO_3 zugesetzt, so daß der Karbonatgehalt betrug in %	Mittels der Titration nach WINKLER ergab sich der Karbonatgehalt zu %	Differenz
0	0.8	+0.8
1	2.1	+1.1
1	2.1	+1.1
1	2.3	+1.3
5	6.1	+1.1
5	5.8	+0.8

Infolge der durch diese Erscheinungen, die noch näher verfolgt werden sollen, bedingten Unsicherheit verzichteten wir auf die Untersuchungen in 0.1 n. Lösungen.

Versuchsergebnisse.

Die Ausbeute ist durch das Verhältnis $\frac{\text{OH}}{\text{Gesamtalkali}}$ bestimmt und in Prozenten ausgedrückt. Die Versuche wurden durchgeführt von den Herren MÜNDEL (M), SPANIER (Sp), v. STRITZKY (St), WESTIN (W) und dem einen von uns (N). Die Versuchsergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen geordnet.

Tabelle 5.

100 ccm n. Na_2CO_3 + 4 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel- wert
		Zimmertemp.			
N	1	20—25	35 Tage	98.8	98.8
	2	20—25	50	98.8	
	3	20—25	111	98.8	
W	4	20—25	42	98.8	98.8
N	5	60	3	99.3	99.2
	6	60	7	99.1	
	7	100	1 Stunde	99.1	
	8	100	3	99.1	99.1
Sp	9	100	17	98.9	98.9
	10	100	20	98.8	
	11	100	20	98.7	
	12	100	40	99.2	
N	13	150	2	99.5	99.3
	14	150	5	99.1	

Tabelle 6.

100 ccm n. NaOH + 2 g CaCO_3 .

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.8	98.8
N	2	60	2	99.6	99.2
	3	60	7	98.8	
	4	100	2 Stunden	99.6	
	5	100	3	99.6	99.6
Sp	6	100	17	99.0	99.0
	7	100	17	99.1	
	8	100	17	99.0	
N	9	150	2	99.1	99.2
	10	150	4	99.2	

Tabelle 7.

100 ccm 2 n. Na_2CO_3 + 8 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel- wert
N	1	Zimmertemp.	35 Tage	96.7	97.2
	2	"	50	97.2	
	3	"	111	97.2	
	4	60	3	97.2	97.3
	5	60	7	97.3	
	6	100	1 Std.	97.8	97.5
	7	100	3	97.1	
St	8	100	4	96.7	96.8
	9	100	4	96.9	
	10	100	3 Tage	96.7	
	11	150	2 Std.	97.2	97.2
	12	150	5	97.1	

Tabelle 8.

100 ccm 2 n. NaOH + 4 g CaCO_3 .

N	1	60	2 Tage	98.1	98.1
	2	60	7	98.1	
	3	100	2 Std.	97.2	97.4
	4	100	4	97.5	
St	5	100	14	97.6	97.0
	6	100	14	97.4	
	7	100	44	97.5	
	8	100	8 Tage	97.0	
	9	100	8	97.0	
N	10	150	2 Std.	97.5	97.3
	11	150	4	97.1	

Tabelle 9.

100 ccm 3 n. Na_2CO_3 + 12 g CaO .

N	1	Zimmertemp.	50 Tage	92.4	93.6
	2	"	112	93.6	
	3	60	3	93.6	
	4	60	6	93.6	93.7
	5	100	3 Std.	93.6	
	6	100	10	93.8	93.3
St	7	100	20	93.4	
	8	100	20	93.3	
	9	100	5 Tage	93.3	93.8
N	10	150	2 Std.	93.2	
	11	150	5	93.3	

Tabelle 10.

100 ccm 3 n. NaOH + 6 g CaCO₃.

	Versuchs- nummer	Temp. in °C	Dauer	Ansbeute in %	Mittel- wert
N	1	60	2 Tage	96.6	96.6
	2	60	7	96.6	
	3	100	3 Std.	95.2	
	4	100	10	95.6	
St	5	100	20	94.4	98.8
	6	100	20	94.3	
	7	100	4 Tage	93.9	
	8	100	4	98.7	
N	9	150	2 Std.	94.3	93.4
	10	150	5	93.4	

Tabelle 11.

100 ccm n. K₂CO₃ + 4 g CaO.

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.1	98.1
M	2	100	16 Std.	98.8	98.8
	3	100	36	98.8	
	4	100	120	98.8	
	5	100	120	98.6	

Tabelle 12.

100 ccm n. KOH + 2 g CaCO₃.

W	1	Zimmertemp.	42 Tage	98.2	98.2
M	2	100	20 Std.	98.8	98.7
	3	100	20	98.7	
	4	100	24	98.6	
	5	100	24	98.8	

Tabelle 13.

100 ccm 2 n. K₂CO₃ + 8 g CaO.

W	1	100	4 Std.	97.4	97.3
	2	100	6	97.4	
	3	100	24	97.2	

Tabelle 14.

100 ccm 2 n. KOH + 4 g CaCO₃.

W	1	100	4 Std.	97.4	97.4
	2	100	6	97.4	
	3	100	24	97.3	

Tabelle 15.

100 cem 3 n. K_2CO_3 + 12 g CaO .

	Versuchs- nummer	Temp. in ° C	Dauer	Ausbeute in %	Mittel wert
W	1	Zimmertemp.	40 Tage	91.4	
	2	"	60	92.1	
	3	100	4 Std.	87.5	
	4	100	8	91.3	
	5	100	24	92.5	92.5

Tabelle 16.

100 cem 3 n. KOH + 6 g $CaCO_3$.

W	1	Zimmertemp.	40 Tage	97.0	
	2	"	60	95.4	
	3	100	4 Std.	92.9	
	4	100	8	92.6	
	5	100	24	92.2	92.2

Tabelle 17.

Ausgegangen von ca.	Temp. in ° C	$NaOH$ -Mol in 1 l C_{NaOH}	Na_2CO_3 -Mol in 1 l $C_{Na_2CO_3}$	$\frac{C_{NaOH}}{C_{Na_2CO_3}}$	Ausbeute in %
n. Na_2CO_3	Zimmertemp.	0.9849	0.0061	159	98.8
"	"	0.9687	0.0059	159	98.8
n. $NaOH$	"	1.0476	0.0065	169	98.8
n. Na_2CO_3	60	0.9974	0.0085	284	99.3
"	60	1.0074	0.0045	226	99.1
n. $NaOH$	60	1.0100	0.0020	510	99.6
"	60	0.9974	0.0059	169	98.8
n. Na_2CO_3	100	0.9974	0.0047	212	99.1
"	100	0.9999	0.0046	217	99.1
n. $NaOH$	100	1.0174	0.0019	545	99.6
"	100	1.0048	0.0022	459	99.6
n. Na_2CO_3	150	0.9989	0.0026	399	99.5
"	150	1.0038	0.0048	210	99.1
n. $NaOH$	150	1.0447	0.0047	282	99.1
"	150	1.0388	0.0055	196	99.2
2 n. Na_2CO_3	100	2.0063	0.0224	180	97.8
"	100	2.0063	0.0802	133	97.1
2 $NaOH$	100	1.9373	0.0284	132	97.2
"	100	1.9648	0.0255	151	97.5
2 n. Na_2CO_3	150	2.0150	0.0286	142	97.2
"	150	2.0185	0.0304	184	97.1
2 $NaOH$	150	1.9240	0.0252	147	97.5
"	150	1.9215	0.0288	128	97.1
3 n. Na_2CO_3	150	2.8934	0.1056	79	93.2
"	150	2.9180	0.1052	81	93.3
3 n. $NaOH$	150	2.8047	0.0999	79	93.4

Tabelle 18.

Ausgegangen von ca.	Temp. in °C	KOH-Mol in 1 l	K ₂ CO ₃ -Mol in 1 l	$\frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{K}_2\text{CO}_3}}$	Ausbeute in %
		C_{KOH}	$C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$		
n. K ₂ CO ₃	Zimmertemp.	0.9600	0.0093	99	98.1
n. KOH	„	1.0143	0.0096	107	98.2
n. K ₂ CO ₃	100	0.9880	0.0080	162	98.8
n. KOH	100	0.9870	0.0085	150	98.7
2 n. K ₂ CO ₃	100	1.8952	0.0252	143	97.4
„	100	2.0223	0.0289	142	97.2
2 n. KOH	100	1.9636	0.0266	145	97.4
„	100	2.0235	0.0280	146	97.3
3 n. K ₂ CO ₃	100	2.8413	0.1152	70	92.5
3 n. KOH	100	2.8880	0.1229	68	92.2

Dafs die Ausbeuten sich mit steigender Konzentration des Karbonatgehaltes verschlechtern, wie aus den Tabellen 5 bis 16 ersichtlich ist, war eigentlich vorauszusehen, da in der Gleichung

$K = \frac{(\text{OH}')^2}{\text{CO}_3'}$ die OH'-Konzentration sich im Quadrat befindet und demzufolge die CO₃'-Konzentration mit steigender Konzentration nicht proportional mit OH', sondern proportional dem Quadrat wachsen mufs, wodurch das Verhältnis: $\frac{\text{OH}}{\text{Gesamtalkali}}$ zuungunsten

der OH verschoben wird. Es zeigt sich aber, dafs nicht nur die Ausbeute, sondern auch das Gleichgewicht selbst mit steigender Konzentration einen Rückgang erleidet, was sich besonders merklich macht durch die Abnahme der Gleichgewichtskonstanten bei den 3 n. Lösungen in den Tabellen 17 und 18, denen die Versuche von NOVOTNY, MÜNDEL und WESTIN zugrunde liegen. Die Berechnung dieser Konstanten in derartig konzentrierten Lösungen und ohne Berücksichtigung der Dissoziation ist ja eigentlich unzulässig; sie soll nur den grofsen Unterschied gegenüber der aus der Löslichkeit berechneten theoretischen Konstanten zeigen, der bei Berücksichtigung der unvollkommenen Dissoziation wohl nur gröfser, nicht kleiner würde.

Die Abweichung von der Theorie erscheint zwar stark, wenn man die Gleichgewichtskonstanten ins Auge fast, jedoch gering, wenn man berücksichtigt, dafs z. B. bei den 1 n. Lösungen eine Verschiebung der Ausbeute von 99 % auf 99.99 % genügt, um die Abweichung verschwinden zu lassen. Ob bei ganz verdünnten Lösungen die Ausbeute praktisch = 100 % wird, mufs dahingestellt bleiben.

Vorläufige Versuche bei 0.1 n. Lösungen haben keine sicheren Anhaltspunkte für eine derartige Steigerung ergeben.

Man könnte noch daran denken, daß sich bei der Umsetzung von Karbonat mit Kalk eine viel löslichere CaCO_3 -Modifikation als die bisher bekannten Modifikationen bildet, wie es LUCAS (l. c.) annimmt, man hat jedoch keinen Grund für die Annahme bei der entgegengesetzten Umsetzung von Lauge mit gefällttem CaCO_3 , und da wir meistens von beiden Seiten zu denselben Ausbeuten gelangt sind, so muß auch die erste Annahme als unzulässig verworfen werden.

Um den Einfluß der verschiedenen Löslichkeit des Kalzits und Aragonits auf das Gleichgewicht zu prüfen, wurde bei den Versuchen Tabelle 5 Nr. 10 und Tabelle 6 Nr. 8 je 0.5 g Kalzit von vornherein zugesetzt, in den Versuchen Tabelle 5 Nr. 11 und Tabelle 6 Nr. 7 je 0.5 g Aragonit. Es fand keine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes statt.

Über den Einfluß der Temperatur geben uns besonders die Tabellen 5 bis 12 Aufschluß; eine mit Sicherheit nachweisbare Verschiebung der Ausbeute ist nicht festzustellen, die Schwankungen gehen kaum über die Versuchsfehler hinaus. Nur bei 1 n. K_2CO_3 -Lösungen ist eine kleine Verbesserung mit steigender Temperatur erkennbar. Jedenfalls können wir aus unseren experimentellen Ergebnissen schließen, daß die Wärmetönung der in Betracht kommenden Reaktionen sich nicht viel von Null unterscheidet.

Wir möchten jetzt kurz auf einen Vergleich unserer Resultate mit den von andern Forschern gefundenen eingehen und haben zu diesem Zweck eine Zusammenstellung in Tabelle 19 und 20 gemacht.

Tabelle 19.

Versuche von LUNGE:				Unsere Versuche			
100° C	Ausbeute in %			Ausbeute in %		100° C	
5 % Na_2CO_3	99.0	99.2		99.3 ¹	98.9 ²	n. Na_2CO_3	
10 „ „	97.2	97.4		97.4	96.9	2 n. „	
16 „ „	93.7	94.0		93.7	93.6	3 n. „	
150° C						150° C	
10 % Na_2CO_3	97.06	97.5		97.2		2 n. Na_2CO_3	
16 „ „	95.4	94.8		93.3		3 n. „	

¹ Mittel aus den Versuchen von NOVOTNY.

² Mittel aus den Versuchen der anderen Herren.

Tabelle 20.

Norma- lität	Versuche von LUCAS:		Unsere Versuche:	
	Ausbeute in % 18° C	25° C	Ausbeute in % Zimmertemp. (92.1)	100° C 92.3
3	89.0	92.68		
2.5	90.4	94.42		
2	92.7	94.14		97.3
1.5	93.8	93.87		
1	94.4		98.1	98.8

Daraus ist ersichtlich, daß eine gute Übereinstimmung mit LUNGE und SCHMID (l. c.) besteht, was beweist, daß die genannten Herren in der kurzen Versuchsdauer (1 Stunde) tatsächlich zu Gleichgewichten gelangt waren. Nur die Werte in der letzten Reihe weichen stärker ab. Hingegen zeigen unsere bei Kali erhaltenen Werte ganz beträchtliche Abweichungen von den von LUCAS (l. c.) veröffentlichten. Wir erhielten für normale Lösung bei Zimmertemperatur (20—25°) eine Ausbeute von 98.1 %, also eine erheblich höhere als die von LUCAS bei 18° C. Nach der kleinen Steigerung, welche die Ausbeute der 1.5 n. Lösung bei 25° gegenüber 18° bei LUCAS zeigt, ist es auch nach den LUCASSchen Versuchen nicht anzunehmen, daß die 1 n. Lösung ein so gewaltiges Anwachsen der Ausbeute mit der Temperaturerhöhung auf 25° erfahren würde. Im übrigen ist zu betonen, daß unsere Versuche bei 1 n. Lösungen überhaupt eine nur ganz geringe Erhöhung der Ausbeute bei einer Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf 100° zeigen. Bei 3 n. Lösungen haben wir bei Zimmertemperatur nicht das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht, sind jedoch von Karbonat ausgehend zu 92.1 % Ausbeute gelangt, während bei 100° das Gleichgewicht bei 92.3 % liegt. Daraus folgt, daß das Gleichgewicht bei niedriger Temperatur keinesfalls tiefer liegen kann als bei höherer. Den Grund für die erheblichen Abweichungen müssen wir darin sehen, daß LUCAS bei seinen Bestimmungen nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Denn aus seiner Abhandlung ist nicht mit Sicherheit zu ersehen, daß er zu den angegebenen Werten von beiden Seiten gelangt ist; eine darauf bezügliche Bemerkung ist unverständlich.¹ Auch die Angaben über die Konzen-

¹ Auf S. 1041 in der LUCASSchen Arbeit wird betreffs einer 6 n. $K(OH)K_2CO_3$ -Lösung, welche zunächst mit Strontiumoxydhydrat kaustiziert und dann wieder bei 25° mit $CaCO_3$ karbonisiert wurde, auf ein Resultat der Tabelle 2 hingewiesen. Tabelle 2 enthält die Versuche von LUNGE. Aber auch in der vielleicht in Betracht kommenden Tabelle 4 findet man die betreffenden Zahlen nicht.

tration der Versuchslaugen sind ziemlich unbestimmt, denn rechnet man nach den in den Tabellen angegebenen Molekularkonzentrationen die Äquivalentkonzentrationen nach, so kommt man besonders bei den konzentrierteren Lösungen zu viel niedrigeren Werten als sie in der ersten Spalte angegeben sind. Die Tabellen 17 und 18 lassen erkennen, daß es sich bei unseren Versuchen bei Feststellung der Gesamtkonzentration um Schwankungen von nur selten über 1 % handelte, wogegen die Konzentrationen bei LUCAS eine auffallend regelmäßige Verschiebung von ca. 16 % aufweisen, so daß dieser Unterschied schon in den Grenzen der verschiedenen angewandten Versuchskonzentrationen liegt.

Technische Betrachtungen.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, hat der untersuchte Vorgang in der Technik eine sehr ausgedehnte Verwendung gefunden. Um Verdampfungskosten zu sparen, war man seit langem bemüht, möglichst konzentrierte Karbonatlaugen der Kaustizierung zu unterwerfen, doch erhielt man dabei schlechtere Ausbeuten in Übereinstimmung mit unseren Gleichgewichtsbestimmungen. Da erschienen in den Jahren 1877 bis 1879 mehrere Patente: PARNELL (Engl. P. Nr. 4144, 1877; Nr. 2203, 1878; Deutsch. P. Nr. 3580) — WELLS (Engl. P. Nr. 3803, 1879) — MENZIES (Engl. P. Nr. 3804, 1879) (LUNGE: Handb. d. Sodaindustrie II., Aufl. 2. S. 643) über die Kaustizierung unter Druck, unter denen das PARNELLSche hervorgehoben sei. PARNELL behauptet, bei einem Druck von 2.5 bis 3 Atm. und 4 bis 6stündiger Versuchsdauer Laugen vom spez. Gewicht 1.20 (mehr als 3 n.) zu über 96 % kaustizieren zu können, während die Technik bis dahin selbst bei Laugen von nur 1.10 spez. Gewicht (ca. 2 n.) nicht höher als zu 92 % gelangt war (LUNGE l. c.). Obwohl dieses Patentverfahren sich nicht bewährt hatte, nahm im Jahre 1882 HERBERTS ein englisches Patent Nr. 3577 ebenfalls auf Kaustizierung unter Druck. Später nahm derselbe ein deutsches Patent (Nr. 34492) auf Kaustizierung unter Druckverminderung.

Um in diese Wirrnis Licht zu bringen, kaustizierten LUNGE und SCHMID in der schon erwähnten Arbeit Sodalaugen in geschlossenen Kupferröhren bei 150° C und fanden, daß der Druck keinen merklichen Einfluß auf die Ausbeute ausübt. Auch unsere Ergebnisse beweisen, daß weder die erhöhte Temperatur noch der relativ geringe Druck, welcher unter diesen Umständen sich bei

reinem Wasser auf über 4 Atm. stellen würde, das Gleichgewicht beeinflussen. Dies ist auch ganz einleuchtend, denn es könnten hier nur Drucke, welche eine merkbare Volumänderung herbeizuführen imstande sind, eine Verschiebung des Gleichgewichtes verursachen.

Selbst im Jahre 1898 wurde noch ein DRP. Nr. 99344 von BACON genommen, welcher bei der Kaustizierung mittels Strontiumhydrates unter Druck vorteilhafte Ausbeuten erzielen wollte. Von weiteren Patenten seien zunächst die amerikanischen Patente Nr. 604670, 1897 von F. B. STRUNZ und Nr. 605102, 1897 von W. F. JOBBINS (HÖBLING: Fortschritte in der Fabrikation der anorganischen Säuren, der Alkalien usw. S. 390, 391) erwähnt, die durch die Form der Kaustizierungsgefäße und zweckdienliches Dampfeinblasen eine möglichst gute Rührung zu bewerkstelligen bemüht sind. Im DRP. Nr. 81923, 1894 sucht H. NEUENDORF durch Vorkaustizieren der Karbonatlaugen mit schon verwendetem Kalkschlamme und nachfolgendem Zuendekaustizieren mit frischem CaO eine gute Ausnützung des Kalkes und eine möglichst rasche und weitgehende Umsetzung zu erzielen.

Über den Wert der oben erwähnten Patente kann man sich leicht ein Urteil bilden. Dafs eine Drucksteigerung auf 3 Atm. für die Ausbeute ohne Bedeutung ist, haben wir bereits hervorgehoben, und wir müssen es für ausgeschlossen halten, bei 3 bis 4 n. Lösungen eine Ausbeute von 96 %, wie PARNELL sie erhalten haben will, zu erzielen, da wir bei nur 3 n. Lösungen das Gleichgewicht bei 100° bei 93.3 % Ausbeute gefunden haben. Das Bestreben in der Technik kann nur dahin gehen, den von uns bestimmten und dem Gleichgewicht entsprechenden Ausbeuten in kürzester Zeit möglichst nahe-zukommen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst grofs zu machen. Dazu dienen: Hohe Temperatur, gute Rührung, grofser Kalküberschufs. Auf diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit laufen die Patente von STRUNZ, JOBBINS und NEUENDORF hinaus.

Wir selbst haben einige Versuche im gröfseren Mafsstabe mit technischem Kalk¹ und 2.5 n. Sodalösungen wie sie in der Technik üblich sind, angestellt. Da wir für 2.5 n. Lösungen das Gleichgewicht nicht bestimmt hatten, holten wir dies zunächst unter Be-

¹ Der Kalk wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt; er enthielt 95.2 % CaO.

nutzung der reinen früher angegeben Reagenzien und der eisernen Bomben nach. Die Resultate fügen sich in die früheren, wie Tabelle 21 zeigt, gut ein.

Tabelle 21.

100° C	100 ccm 2 $\frac{1}{2}$ n. Na ₂ CO ₃ + CaO. (W).		
Versuchsnummer	Dauer	Überschuß an CaO	Ausbeute in %
1	2 Std.	25 %	87.1
2	24	25	95.7
3	2	50	95.7
	100 ccm 2 $\frac{1}{2}$ n. NaOH + 5 g CaCO ₃ .		
4	24 Std.	—	95.8

Bei Verwendung von technischem Kalk und Kristallsoda wurde, wie zu erwarten, der gleiche Wert erreicht:

Tabelle 22.

100° C	2.5 n. Na ₂ CO ₃ + Kalk. (W).		
Versuchsnummer	Dauer	Überschuß an CaO	Ausbeute in %
1	8 Std.	86 %	87.8
2	2	63	70.2
3	8	63	95.7
4	2	95	95.2
5	8	95	95.6

Darauf schritten wir zu den Versuchen in größerem Maßstabe.

Wir behandelten 10 Liter von der besagten Kristallsodalösung in einem Eisenblechtopf mit technischem Kalk in wechselndem Überschuß unter Dampfleinblasen am Boden des Gefäßes, wodurch eine sehr gute Rührung bewirkt wurde (sogar eine viel bessere als bei den Bomben durch Rotation, was aus dem Vergleich der Tabelle 22 und 23 hervorgeht. Die erstere gibt auch ein Bild von der Wirkung des CaO-Überschusses.) Die Tabelle 23 zeigt, daß man schon bei 5% Kalküberschuß bei guter Rührung bereits nach einer halben Stunde das Gleichgewicht nahezu erreichen kann. Auf Grund dieser Versuche können wir LUNGE und SCHMID vollkommen beistimmen, daß die Verbesserung des Verfahrens hauptsächlich durch möglichst gute Rührung erstrebt werden muß: sie zeigen aber zugleich, daß sich die Maximalausbeuten auch im Großbetrieb müssen erreichen lassen.

Tabelle 23.

10 l 2.5 n. Na_2CO_3 + Kalk (W).

Versuchsnummer	Dauer	Überschuß an Kalk in %	Ausbeute in %	Bemerkungen
1	2 Std.	95	95.6	auf 95° vorgewärmt. Nur die 1. Stde. Dampf durchgeleitet, dann mit einem Glasstab gerührt, Konz. blieb konst.
2	2	95	95.3	ohne Vorwärmen, sogleich Dampf eingeleitet, nach $\frac{3}{4}$ Stde. 90° C, Konz. von ca. 2.5 auf 2.08 n. gesunken.
3	2	70	95.3	ohne Vorwärmen, Dampf 1 Stde. eingeleitet, dann gerührt, Konz. konst.
4	1	70	95.5	vorgewärmt auf 70° C, Dampf eingeleitet. Konz. konst.
5	1	10	94.6	vorgewärmt auf 70° C, Dampf eingeleitet. Konz. von ca. 2.5 auf 2.70 n. gestiegen
	2	10	94.8	Konz. von ca. 2.5 auf 2.72 n. gestiegen
6	$\frac{1}{2}$	5	93.6	Konz. von ca. 2.5 auf 2.66 n. gestiegen
	1	5	94.9	Konz. von ca. 2.5 auf 2.66 n. gestiegen
	2	5	94.8	Konz. von ca. 2.5 auf 2.73 n. gestiegen

Schließlich wollen wir noch einer möglichen Verlustquelle an Soda gedenken, die in der Bildung einer unlöslichen Doppelverbindung, des sogenannten Gay-Lussits $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bestehen könnte. Bei Anwendung der Phasenregel auf das vorliegende System würden wir bei vier Bestandteilen: CaO , CO_2 , Na_2O , H_2O 5 Phasen: Ca(OH)_2 , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Lösung, Dampf d. h. ein vollständiges Gleichgewicht haben. Es kann also, wenn Druck und Temperatur festgelegt sind, der Gay-Lussit nur mit einer einzigen Sodakonzentration im Gleichgewicht sein. Anders wäre die Sachlage, wenn nicht eine neue Verbindung, sondern eine feste Lösung sich bildete. In diesem Fall hätten wir eine feste Phase weniger und demnach unvollständiges Gleichgewicht.

Jeder der beiden Vorgänge ist mit einer Abnahme der Gesamtalkalität der Lösungen verknüpft. Bei unsern Gleichgewichtsversuchen konnten wir eine merkliche Abnahme nicht wahrnehmen. Vorübergehend trat jedoch eine solche auf bei orientierenden Reaktionsgeschwindigkeitsversuchen in 3n. Na_2CO_3 bei 25°, bei geringeren Konzentrationen fehlte die Er-

Tabelle 24.

Beschickung: 100 ccm 8 Na₂CO₃ + 12 g CaO.

Dauer	Auf 5 ccm d. alkal. Lsg. verb. ccm einer 0.2492 n. HCl	Na ₂ CO ₃ -Gehalt in % d. ursprüngl. Gehaltes
(ursprüngl. Titer)	60.3	
2 Std.	55.0	67.1
4	54.4	50.9
6	54.4	36.3
24	55.1	20.2
48	57.3	16.0
72	58.5	14.6
120	(61.5)?	12.6

scheinung. Über den Verlauf gibt die Tabelle 24 Aufschluß. In einer nach 5 Stunden Rührung entnommenen Probe konnten wir die der Gesamtalkaliabnahme ungefähr entsprechende Menge Soda in dem Niederschlage wieder finden. Die Alkalitätsabnahme ging mit fortschreitender Kaustizierung durch ein Maximum hindurch, um schließlic zu verschwinden. Dieser Befund ist wohl vereinbar mit dem Auftreten von Gay-Lussit, wenn auch die Möglichkeit einer festen Lösung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Genaueren Aufschluß werden weitere Versuche geben.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit und die hydrolytische Spaltung des CaCO₃ wurden bei 18° und 100° bestimmt.

2. Die Gleichgewichtskonstante der Kaustizierung von Na₂CO₃ und K₂CO₃ durch Kalk wurde aus den Löslichkeiten von CaO und CaCO₃ berechnet.

3. Dieselbe Gleichgewichtskonstante wurde experimentell direkt bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bestimmt.

4. Im Anschluß an die Resultate wurden die Verhältnisse in der Technik besprochen.

Karlsruhe, Institut f. phys. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1906.

Revision des Atomgewichtes von Mangan.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und MURRAY ARNOLD HINES.¹

Die folgende aus CLARKES „Recalculation of the Atomic Weights“² entnommene Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die bisher am Mangan ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, die mehr als historisches Interesse besitzen.

O = 16.000.

BERZELIUS, <i>Ann. Phys. u. Chem.</i> 18 (1830), 74.	
MnCl ₂ : 2 AgCl	55.12
TURNER, <i>Trans. Roy. Soc. Edinb.</i> 11 (1831), 143.	
MnCl ₂ : 2 AgCl	54.92
DUMAS, <i>Ann. Chem. Pharm.</i> 113 (1860), 25.	
MnCl ₂ : 2 Ag	54.98
VON HAUER, <i>Journ. prakt. Chem.</i> 72 (1857), 360.	
MnSO ₄ : MnS	54.91
SCHNEIDER, <i>Ann. Phys. u. Chem.</i> 107 (1859), 605.	
Mn : 2 CO ₂	54.03
RAWACK, <i>Ann. Phys. u. Chem.</i> 107 (1859), 605.	
Mn ₂ O ₄ : H ₂ O	54.08
DEWAR and SCOTT, <i>Proc. Roy. Soc.</i> 35 (1883), 44.	
AgMnO ₄ : Ag	54.86
AgMnO ₄ : 2 KBr	55.02
MARIGNAC, <i>Arch. Sci. Phys. et Nat.</i> [3] 10 (1883), 21.	
MnO : MnSO ₄	55.01
WEEREN, <i>Disseration</i> , Halle (1890).	
MnO : MnSO ₄	55.00
MnS : MnSO ₄	55.00

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² SMITH, *Misc. Coll., Constants of Nature*. Part. V. S. 283, (1897).

Aus diesen Zahlen berechnete CLARKE als wahrscheinlichsten Wert 54.987.

Die gute Übereinstimmung des größeren Teiles dieser Bestimmungen ist offenbar; die Versuche von SCHNEIDER und RAWACK sind die einzigen, die einen sehr von 55.0 abweichenden Wert ergeben haben. Diese Abweichungen sind jedoch nicht überraschend, da Mangano-Manganioxyd und Manganooxalat, mit dem sie arbeiteten, zweifellos schwierig im reinen Zustande zu erhalten sind. Die verbleibenden Bestimmungen bewegen sich alle innerhalb der Grenzen von 26 Hundertstel einer Einheit und, mit Ausnahme von zwei, sogar innerhalb 16 Hundertstel einer Einheit. Unsere gegenwärtige Kenntnis über die verschiedenen Atomgewichte, auf welche die angeführten Bestimmungen basiert sind, ist nicht hinreichend sicher,¹ um eine bessere Übereinstimmung nach so verschiedenartigen Methoden erwarten zu lassen.

Für die vorliegende Untersuchung wurde Manganochlorid und Manganobromid als Ausgangssubstanzen gewählt, da die Analyse von Halogenverbindungen mit großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Außerdem sind diese Salze neuerdings von den Chemikern nicht untersucht worden, mit Ausnahme von DEWAR und SCOTT,² die eine Analyse des Chlorids und Bromids ausführten, und dabei die Werte 54.91 und 54.97 erhielten.

Reinigung der Materialien.

Wasser: Alles bei der Reinigung der Materialien und den Analysen verwendete Wasser war zweimal destilliert, erst aus einer verdünnten alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat und dann aus einer sehr verdünnten schwefelsauren Lösung. Bei beiden Destillationen kamen Zinnkühler zur Verwendung und der Apparat besaß weder Gummi- noch Korkverbindungen. Gewöhnlich sammelten wir das Wasser in einer Jenaer Glasflasche, für bestimmte Zwecke dagegen verwendeten wir entweder Platin- oder Quarzvorlagen.

Reagenzien: Säuren und Ammoniak wurden gleichfalls kurz vor der Benutzung destilliert, wobei, wenn erforderlich, entweder Platin- oder Quarzkühler und -Vorlagen verwendet wurden. Die

¹ RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, Nr. 28, 67 (1905). Report of the International Committee on Atomic Weights, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 6.

² l. c.

festen Reagenzien wurden umkristallisiert und gewöhnlich mit der Zentrifuge getrocknet.

Gefäße: Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Einführung von Alkalien oder Kieselsäure in die reinsten Materialien zu vermeiden, indem wir nach Möglichkeit die Verwendung von Glasgefäßen unterließen.

Manganobromid: Es wurden 4 verschiedene Proben von Manganobromid verwendet, die verschiedenen Quellen entstammten und nach verschiedenen Verfahren gereinigt waren. Bei Probe A und B erfolgte die Reinigung des Mangans von allen Schwermetallen durch Umkristallisieren von MERCK'S „chemisch reinem“ Kaliumpermanganat. Probe A war nur dreimal umkristallisiert, Probe B dagegen zehnmal. Die zwei letzten Kristallansätze wurden sorgfältig durch die Zentrifuge von der Mutterlange befreit.

Um das Mangan vom Kalium zu trennen und es in Bromid zu verwandeln, wurde die Probe A folgendermaßen behandelt. Zuerst lösten wir das Kaliumpermanganat in Wasser und reduzierten es dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung. Dies Schwefeldioxyd war hergestellt durch Erhitzen von Kupferspänen mit konzentrierter Schwefelsäure und wurde von mechanisch mitgerissenen Kupferverbindungen befreit durch drei Gaswaschflaschen mit wässriger schwefeliger Säure und einer Säule von Perlen, die mit der gleichen Lösung befeuchtet war. Aus der Lösung von Kalium- und Mangansulfat wurde das Mangan durch eine alkalische Lösung von Ammoniumkarbonat gefällt. Das Manganokarbonat wuschen wir mit Wasser sulfatfrei, lösten es dann in Salpetersäure, die durch Destillation von Chlor befreit war, und kristallisierten das Mangannitrat sechsmal aus einer stark salpetersauren Lösung und zwar viermal in Glasgefäßen, zweimal in Platin.

Gewöhnlich war es erforderlich, die Kristallisation durch Impfen einzuleiten; Kühlung mit Eis erwies sich wegen Ersparnis an Material als zweckmäßig. Aus einer verdünnten Lösung des gereinigten Nitrates in einem Platingefäß wurde das Mangan wieder durch Ammoniumkarbonat, welches frisch aus Kohlendioxyd und destilliertem Ammoniak in einer Platinflasche bereitet war, gefällt. Nach dem sorgfältigen Auswaschen des Mangankarbonats mit schwach ammoniakhaltigem Wasser (zur Vermeidung einer kolloidalen Lösung des Karbonats) wurde es durch Lösen in Bromwasserstoff in Bromid verwandelt. Da wahrscheinlich das Karbonat Nitrat eingeschlossen enthielt und ein Teil während des Auswaschens in Manganisalz über-

gegangen war, so entstand natürlich während der Auflösung in Bromwasserstoff freies Brom. Deswegen war die Anwendung eines Platingerätes bei dieser Operation ausgeschlossen. Um die Einführung von Kieselsäure zu vermeiden, kamen an Stelle von Glasgefäßen Quarzschalen zur Verwendung. Diese sind praktisch von den sauren Lösungen nicht angreifbar.¹ Das freie Brom wurde aus der Manganobromidlösung durch längeres Erhitzen auf einem Wasserbade in einer Quarzschale vertrieben. Schließlich wurde das Bromid sechsmal umkristallisiert, zuerst dreimal in Quarzgefäßen und nach Filtration in einem Platintrichter dreimal in Platingeräten. Nach jeder Kristallisation erfolgte Trocknen in der Zentrifuge. So weit wie möglich trockneten wir die Kristalle sodann über Ätzkali in einem Vakuumexsikkator. Aus der Mutterlauge wurde durch sechs ähnliche Kristallisationen Probe A₁ erhalten.

Bei der Umwandlung von Probe B aus Permanganat in Bromid wurden nur kleine Änderungen getroffen. Das Ammoniumkarbonat wurde in reinem Zustande durch Destillation einer Lösung von käuflichen Ammoniumkarbonats in einem Platingeräte erhalten. Anstatt das freie Brom aus der Manganobromidlösung durch längeres Erhitzen auf dem Dampf bade zu entfernen, wurde die Lösung soweit wie möglich auf dem Dampf bade konzentriert und der Rückstand in einem elektrischen Ofen auf 200° erhitzt. Nach dem Auflösen des Bromids in Wasser und Filtration der Lösung wurde es dreimal in Platingeräten umkristallisiert. Der dritte Kristallanschuß wurde als Probe B₁ bezeichnet. Aus der Mutterlauge erhielten wir durch drei Kristallisationen die Probe B₂.

Probe C war aus einem käuflichen Braunsteinmaterial gewonnen. Dieses lösten wir zuerst in Chlorwasserstoffsäure und kochten die Lösung zur Vertreibung des Chlors, sättigten die verdünnte Lösung sodann mit Schwefelwasserstoff und entfernten gefällten Schwefel und Sulfide durch Filtration. Nach Austreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kochen wurde die Lösung in Teilen mit Natriumhydroxyd gefällt, bis der Niederschlag eisenfrei war. Schließlich wurde das Mangan mit Ammoniumkarbonat gefällt und dieses nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst, worauf das Nitrat kristallisiert und wie bei Probe A in Bromid verwandelt wurde.

Als Ausgangsmaterial für Probe D diente MERCK'S „chemisch reines“ Mangansulfat. Eine Lösung von 500 g dieses Salzes sättigten

¹ MYLIUS und MEUSSEB, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 221. Vergl. S. 207 dieser Mitteilung.

wir mit Schwefelwasserstoff und entfernten den Niederschlag, der hauptsächlich aus Manganosulfid bestand, durch Filtration. Nach Zusatz einer geringen Menge Ammoniak wurde nochmals Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in die Lösung geleitet und der Niederschlag wieder entfernt. In ähnlicher Weise wurde eine dritte und vierte Fraktion des Sulfids beseitigt. Sodann wurde die Lösung dreimal in Teilen mit kleinen Mengen Kalihydroxyd gefällt und der Niederschlag jedesmal abfiltriert. Schließlich wurde das Mangan zweimal durch Ammoniumkarbonat als Karbonat gefällt und das Manganokarbonat wie bei Probe B in Bromid verwandelt. Der erste Anschufs des dreimal umkristallisierten Bromids ist als Probe D₁, ein zweiter ähnlicher Anschufs aus den Mutterlaugen als D₂ bezeichnet.

Manganochlorid: Es wurden zwei Proben von Manganochlorid hergestellt. Probe B entsprach in ihrem Reinheitsgrade der Probe B des Bromids, da beide durch Auflösen derselben Manganokarbonatprobe erhalten waren. — Die Lösung des Karbonats in der mit Quarzkühler destillierten Salzsäure wurde in einer Quarzschale verdampft und im elektrischen Ofen auf 200° erhitzt. Dann verdampften wir die filtrierte wässrige Lösung in einem Platingefäß zur Kristallisation, und kristallisierten den ersten Anschufs zweimal um (Probe B₁). Die Mutterlauge gab einen Anschufs von dreimal kristallisiertem Salz (Probe B₂).

Die vereinigten Mutterlaugen des Mangannitrats von Probe B und D wurden sechsmal zur Kristallisation gebracht, dreimal in Glas- und dreimal in Platingefäßen und aus diesem reinen Nitrat stellten wir Probe E₁ des Manganochlorids wie oben her. Probe E₂ erhielten wir aus der Mutterlauge durch drei Kristallisationen.

Bromwasserstoffsäure: Käufliches Brom wurde von Chlor befreit durch zweimalige Umwandlung in Bromwasserstoff durch sorgfältig gewaschenen Schwefelwasserstoff und Wasser und Erhitzen des Bromwasserstoffs nach der Destillation mit umkristallisierten Kaliumpermanganat. Das Brom wurde so zweimal aus einer Bromidlösung destilliert und das Bromid bei der zweiten Destillation war fast frei von Chlor. Die Entfernung des Jods erfolgte durch Kochen des Bromwasserstoffs mit einer geringen Menge Permanganat und Verwerfen des freigemachten Broms. Ein Teil dieses Broms gab nach der Umwandlung in Ammoniumbromid durch Ammoniak nach Zusatz zu einer Lösung von 3.46875 g Silber (im Vakuum) 6.03855 g geschmolzenes Silberbromid (im Vakuum), woraus sich das Verhältnis

von Silber zu Silberbromid zu 57.443 ergibt, während der erwartete Wert 57.445 ist.¹

Durch Behandeln dieses Broms unter Wasser mit Schwefelwasserstoff erhielten wir wieder Bromwasserstoffsäure, welche nach mechanischer Entfernung der gröfseren Menge des freien Schwefels und Bromschwefels gekocht und dann filtriert wurde. Um die bei der Einwirkung des Broms auf Bromwasserstoff entstehende Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Bromwasserstoffsäure zuerst destilliert, dann verdünnt und zur Ausfällung der letzten Spuren von Schwefelsäure mit einer geringen Menge umkristallisierten Bariumhydroxyds versetzt. Nachdem der geringe Niederschlag von Bariumsulfat auf einem Filter gesammelt war, wurde die Säure dreimal aus einer Glasretorte mit Glaskühler destilliert, wobei die ersten und letzten Teile verworfen wurden. Schliesslich fand noch eine Destillation mit Quarkühler statt, während das Destillat in Quarzgefäfsen gesammelt und sofort zum Auflösen des Manganokarbonats benutzt wurde. Dafs diese Säure von festen Verunreinigungen wie Alkalien und Kieselsäure frei war, ergab sich durch Verdampfen von 30 ccm in einem gewogenen Platintiegel, wobei nach dem Erhitzen zur hellen Rotglut kein wägbarer Rückstand verblieb.

Chlorwasserstoffsäure: Die „chemisch reine“ Säure wurde nach Zusatz einer geringen Menge Kaliumpermanganat eine Zeit lang gekocht, sodann zweimal in Glas destilliert, wobei nur der mittlere Teil zur Verwendung kam und schliesslich kurz vor dem Gebrauch noch einmal aus Quarz destilliert.

Salpetersäure: Diese Säure wurde zweimal destilliert, bei beiden Destillationen benutzten wir nur das letzte Drittel des Destillats. Im Nephelometer liefs sich kein Chlor nachweisen.

Silber: Wir verwendeten fünf verschiedene Silberproben, die alle zum Teil bereits bei Atomgewichtsuntersuchungen gebraucht worden waren und sich dabei als vollkommen rein erwiesen hatten. Zwei dieser Proben H und J hatte der eine von uns bei der Untersuchung des Atomgewichtes von Jod benutzt.² Probe H war aus Silbernitrat hergestellt, das siebenmal aus Salpetersäure, fünfmal aus Wasser umkristallisiert und schliesslich mit Ammoniumformiat gefällt war. Probe J wurde einmal als Silberchlorid gefällt, einmal

¹ BAXTER, Revision des Atomgewichtes von Brom, *Proc. Am. Acad.* 42 (1906), 201; *Z. anorg. Chem.* 50, 389.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1905), 78.

elektrolysiert und schliesslich mit Ammoniumformiat gefällt. Probe K hatten wir bei unserer Untersuchung über das Atomgewicht von Kadmium verwendet.¹ Dies Material war dreimal als Silberchlorid und einmal elektrolytisch gefällt worden. Probe L hatten wir einmal als Chlorid, einmal als Metall mit Ammoniumformiat und einmal elektrolytisch gefällt. Es war für die Analyse des Kadmiumbromids² verwendet worden. Die für die Untersuchung des Atomgewichtes des Broms bereitete Probe M war nach vorläufiger Reinigung zweimal elektrolytisch gefällt worden.³ Auch die Proben H, J und L kamen bei der letzteren Untersuchung zur Verwendung und gaben Werte, die mit denen der Probe M durchaus übereinstimmten. Alle fünf Silberarten wurden zum Schluss in einem Strom von reinem Wasserstoff im reinen Kalkschiffchen geschmolzen. Die geschmolzenen Stücke reinigten wir mit verdünnter Salpetersäure, zerteilten sie mit dem Stahlmeissel auf dem Amboss oder mit einer feinen Säge, behandelten sie sodann mit verdünnter Salpetersäure, bis sie eisenfrei waren, und erhitzen sie schliesslich nach dem Waschen und Trocknen auf 300° im Vakuum.

Die Analyse von Manganobromid.

Die Analysenmethode war im wesentlichen dieselbe, wie sie bereits häufig in diesem Laboratorium zur Untersuchung der Metall-halogenverbindungen verwendet worden ist. Gewogene Mengen der Halogenverbindungen wurden nach dem Schmelzen in Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff gegen gewogene Mengen von reinem Silber titriert, worauf dann die ausgefällten Silbersalze gesammelt und gewogen wurden.

Der zum Schmelzen des Manganobromids in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff verwendete Apparat war bereits bei der Herstellung von Ferrobromid von dem einen von uns⁴ benutzt worden; er ist eine abgeänderte Form des Apparates, welcher für den gleichen Zweck bei den Bestimmungen der Atomgewichte von Kobalt,⁵ Nickel⁶ und Uran⁷ in diesem Laboratorium gebraucht

¹ BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 225.

² BAXTER, HINES und FREVET, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 225.

³ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 207.

⁴ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 39 (1903), 246.

⁵ RICHARDS u. BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 33 (1897) 117.

⁶ RICHARDS u. CUSHMAN, *Proc. Amer. Acad.* 33 (1897), 99.

⁷ RICHARDS u. MERRIGOLD, *Proc. Amer. Acad.* 37 (1902), 378.

worden ist. Ein Gemisch von Luft und Ammoniak wurde über erhitze Rollen von Kupfergaze geleitet und das überschüssige Ammoniak durch Schwefelsäure entfernt. Hierauf wurde das Gas in einem ganz aus Glas hergestellten Apparat mit eingeschliffenen Verbindungen gereinigt. Dieser Apparat bestand aus einem Turm, der mit Perlen gefüllt war, auf denen sich zur Entfernung von Schwefelverbindungen Silbernitratlösung befand; ferner aus zwei ähnlichen Türmen mit verdünnter Schwefelsäure zum Absorbieren der letzten Spuren Ammoniak und zwei mit gekörntem, geschmolzenen Kaliumhydroxyd gefüllten Türmen für die Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd. Nach dem Hindurchstreichen des zum Teil getrockneten Gases durch reines Brom in einer kleinen Flasche kam es in eine zweite Flasche mit Bromwasserstoff und rotem Phosphor, in welcher das Brom in Bromwasserstoff verwandelt wurde. Durch ein U-Rohr mit rotem Phosphor und Bromwasserstoffsäure wurden alle Spuren von Brom, die in der vorhergehenden Flasche nicht reduziert waren, in Bromwasserstoff verwandelt. Zwei weitere U-Rohre mit Perlen, die nur mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure befeuchtet waren, dienten zur Entfernung der Phosphorverbindungen, die, wie sich bei der Untersuchung über Eisenbromid¹ herausgestellt hatte, in dem Bromwasserstoff bleiben, wenn die Phosphorsäure in der Reduktionsflasche sehr konzentriert wird. Schliesslich wurde das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoff sorgfältig getrocknet, zuerst durch reines geschmolzenes Calciumbromid, dann durch umsublimiertes Phosphorpentoxyd.

Das Manganbromid wurde zunächst in einem gewogenen Platinschiffchen in einem Strom von Stickstoff erhitzt, welcher, wie soeben beschrieben, gereinigt und durch Phosphorpentoxyd getrocknet war. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der grössere Teil des Kristallwassers ausgetrieben war und dann schmolz man das Salz in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff. Nach dem Abkühlen verdrängten wir den Bromwasserstoff durch Stickstoff und diesen wieder durch Luft, die vorher über festes Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleitet war. Wie bereits erwähnt, bestand der ganze Reinigungsapparat aus Glas, so daß mit Hilfe von Hähnen jedes Gas oder jedes Gasgemisch unter Ausschluss der anderen Gase verwendet werden konnte. Nach dem Schmelzen des Salzes wurde das Schiffchen in das ursprüng-

¹ l. c.

liche Wägegläschen zurückgebracht und dieses mit seinem Stopfen verschlossen, ohne daß das Salz auch nur einen Augenblick der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt war. Diese Operation erfolgte mit Hilfe des Füllapparates, der häufig in den Mitteilungen aus diesem Laboratorium beschrieben ist.¹ Vor der Wägung blieb das Wägegläschen in einem Exikkator in der Nähe der Wage eine Zeit lang stehen.

Nach dem Wägen wurde das Schiffchen in einen Kolben übergeführt, und das Salz in ungefähr 300 ccm reinstem Wasser gelöst, worauf das Wägegläschen ausgespült und die Waschwässer der Lösung hinzugefügt wurden. Um eine Spur unlöslicher Substanz zu sammeln, filtrierten wir die Lösung in den Fällungskolben mit Glasstopfen durch ein dünnes Filter, welches mit dem Rückstand in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt wurde.

Aus dem Gewicht des Manganobromids konnte nahezu die erforderliche Menge reinen Silbers berechnet werden. Dieses wurde dann ausgewogen und in einem Kolben mit aufgesetzter Kugelsäule gelöst, um jeden Silberverlust durch Spritzen zu vermeiden. Die zum Lösen benutzte destillierte Salpetersäure war mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Nach dem Auflösen des Silbers wurde die Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt und dann solange erhitzt, bis sie frei von salpetrigen Dämpfen war. Hierauf fand weitere Verdünnung statt, bis die Lösung nicht mehr als einprozentig war, und dann wurde sie unter fortwährendem Umrühren zu der einprozentigen Lösung von Manganobromid in dem Fällungskolben hinzugefügt. Nach einigem Schütteln blieb die Lösung mehrere Tage stehen, bei den Analysen 14 und 15 sogar eine Woche, wobei sie gelegentlich geschüttelt wurde, bis die obenstehende Flüssigkeit klar war. Sodann prüften wir je 30 ccm der Lösung mit $\frac{1}{100}$ Normallösungen von Silbernitrat und Natriumbromid in dem Nephelometer auf überschüssiges Brom oder Silber und fügten dann entweder Silbernitratlösung oder Natriumbromidlösung von bekanntem Gehalt hinzu, falls dies erforderlich war, worauf das Schütteln und Prüfen wiederholt wurde, bis die Mengen von Brom und Silber in der Lösung äquivalent waren. Erwies sich die Lösung bei der Prüfung als vollständig klar und enthielt keinen beträchtlichen Überschuß von Brom oder Silber, so wurden die Prüfungslösungen entfernt, da sie nur Spuren von Silberbromid enthielten, die vernach-

¹ RICHARDS u. PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59.

lässig werden konnten. Sonst wurden sie in den Kolben zurückgebracht und für das eingeführte Silberbromid eine entsprechende Korrektur angebracht.

Sobald der genaue Endpunkt der Titration gefunden war, fügten wir ungefähr 4 cg Silbernitrat im Überschuss hinzu, um das gelöste Silberbromid zu fällen, dann ließen wir den Kolben nach dem Umschütteln wieder stehen, bis die Lösung klar geworden war. Der Silberbromidniederschlag wurde auf einem gewogenen Goochtiiegel gesammelt, nachdem er durch Dekantieren zehnmal mit Wasser ausgewaschen war. Sodann wurde er mehrere Stunden bei 140° und zwei Stunden bei ungefähr 230° im elektrischen Luftbad erhitzt und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Um zu bestimmen, wieviel Feuchtigkeit in jedem Falle von dem Niederschlag zurückgehalten wurde, brachten wir ihn jedesmal so vollständig wie möglich in einen sauberen Porzellantiiegel und wogen ihn, schmolzen sodann das Salz durch Erhitzen des in einem grossen bedeckten Tiegel stehenden kleinen Tiegels und wogen nochmals. Gewöhnlich war das geschmolzene Salz hellgelb, was darauf schliessen liess, dass eine merkliche Reduktion nicht stattgefunden hatte. Der mechanisch vom Goochtiiegel losgerissene Asbest und eine kleine Menge Silberbromid, die durch den Tiegel hindurchgegangen war, wurden aus dem Filtrat und den Waschwässern auf einem kleinen Filter gesammelt, dessen Asche vor der Wägung mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt wurde. Das Filtrat und die ersten Waschwässer erwiesen sich im wesentlichen frei von gelöstem Silberbromid, dagegen enthielten die folgenden Waschwässer gewöhnlich eine Spur dieses Stoffes. Durch Vergleich mit Bromidlösungen bekannten Gehaltes konnten wir im Nephelometer die Menge des gelösten Bromsilbers bestimmen.

Bei der Ausführung der Analysen zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst war es nicht leicht, das Platinschiffchen absolut sauber zu erhalten. Wurde es nur mit kaltem Wasser ausgespült und bei 100° getrocknet, so war das Gewicht in manchen Fällen einige Hundertstel Milligramm grösser als vor dem Schmelzen des Bromids. Erhitzen des so behandelten Schiffchens auf Rotglut bewirkte dann einen geringen Gewichtsverlust. Wurde das Schiffchen mit heissem Wasser ausgespült, so verkleinerte das die Gewichtszunahme des Schiffchens nach dem Trocknen, doch auch dann zeigte sich eine geringe Abnahme beim Glühen. Die Ursache der Gewichtsänderung liess sich nicht auffinden und deswegen erscheint es

sicherer, bei den Rechnungen das Gewicht des Schiffchens nach dem Trocknen zu benutzen. Die Gesamtänderung ist jedoch so gering, daß sie das Endresultat kaum beeinflusst. —

Zwei weitere Schwierigkeiten ergaben sich aus dem Umstand, daß beim Filtrieren einer Manganosalzlösung durch ein Papierfilter, selbst wenn sie so verdünnt ist wie die Filtrate aus den Analysen, trotz lang fortgesetzten Waschens eine kleine Menge Mangan hartnäckig vom Papier zurückgehalten wird. Dies zeigte sich zuerst dadurch, daß die Asbestrückstände immer Mangan enthielten. Bei den Analysen 31/33 war es schließlich möglich, das Mangan vollständig durch Auswaschen des Filters mit einer 5 % igen Bromwasserstoffsäure vollständig zu entfernen. In zwei Fällen (Analyse 29 und 30) untersuchten wir die Rückstände auf Mangan und fanden 0.00023 und 0.00057 g Mn_2O_3 . Das Mittel dieser zwei Mengen ist jedoch größer als der Gesamtrückstand in einigen Fällen und deswegen kann dieser Wert nicht dazu benutzt werden, die früheren Analysen zu korrigieren. Um die wirkliche Korrektur für diesen Fehler genau zu bestimmen, wurde eine Lösung von Mangannitrat von derselben Konzentration wie sie in den Filtraten der Analyse vorhanden war, durch Filterpapier gegossen, worauf die Filter so sorgfältig wie möglich mit Wasser ausgewaschen wurden. Die Asche dieses Papiers enthielt stets Mangan, und zwar wurden bei einigen Versuchen 0.00018, 0.00011, 0.00006, 0.00018 und 0.00005 g, im Mittel also 0.00012 g gefunden. Diese Menge wurde von dem Gewicht der Asbestfasern in allen Fällen abgezogen, ausgenommen bei den Analysen 31/33, wo das Papier mit Bromwasserstoff ausgewaschen worden war.

Der bei der Filtration des Manganobromids erhaltene Rückstand enthielt Mangan, war aber frei von merklichen Mengen Platin und Kieselsäure. Wahrscheinlich bestand dieser unlösliche Rückstand hauptsächlich aus Manganoxyden, obwohl verlängertes Schmelzen in Bromwasserstoff die Menge des Unlöslichen nicht wesentlich herabsetzte. Die Auffindung der Adsorption beim Manganonitrat ließ den Verdacht aufsteigen, daß wenigstens ein Teil dieses Rückstandes aus Manganverbindungen bestand, welche das Filter adsorbiert hatte. Um dies zu prüfen, filtrierten wir eine Lösung von Manganobromid mit 5 g Salz in 200 ccm nach der ersten Filtration nochmals durch ein zweites Filter, welches 3 cm Durchmesser hatte. Dieses Filter wurde dann ebenso sorgfältig wie bei einer Analyse mit Wasser ausgewaschen und verglüht. Es ergaben sich 0.00008 g

Mn_3O_4 . Zwei Wiederholungen des Versuches ergaben 0.00008 und 0.00010 g. Wenn, was wahrscheinlich ist, das Mangan nicht als Bromid, sondern als basische Verbindung, vielleicht als Manganhydroxyd adsorbiert ist, so müßte das Brom, wenn nicht ganz, so doch wenigstens teilweise in der Lösung enthalten sein. In diesem Falle kann eine richtige Korrektur angebracht werden, indem man von dem Gewicht des Rückstandes das Mittel der bei den beschriebenen Versuchen gefundenen Manganmengen abzieht. Ein Versuch, diese Schwierigkeit durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Mangانبromids zu überwinden, verminderte die Größe der Adsorption nicht. Deswegen wurde in allen Fällen eine negative Korrektur von 0.00009 g an der Menge des Rückstandes angebracht.

Die Analyse von Manganochlorid.

Der zum Schmelzen des Manganochlorids verwendete Apparat war dem beim Schmelzen des Bromids verwendeten sehr ähnlich. Chlorwasserstoffgas wurde erzeugt durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure. Von Tröpfchen wurde das Gas in einer Gaswaschflasche befreit; dann wurde es in 5 Türmen getrocknet, die mit Perlen beschickt waren, auf denen sich frisch ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure befand. Aus den Türmen gelangte das Gas in den Füllapparat, in dem das Salz in einem Strom von Chlorwasserstoffsäure geschmolzen und dann in einem trocknen Luftstrom, wie beschrieben, in das Wägegläschen gebracht wurde. Dieser Apparat war gleichfalls vollständig aus Glas hergestellt, mit Ausnahme der Lufttrockentürme, die einen Verschluss von Gummistopfen hatten. Da das Salz in Luft nicht erhitzt wurde, so konnte aus dieser Quelle kein Fehler entstammen.

Bei einigen vorläufigen Versuchen wurde das Chlorwasserstoffgas schliesslich über frisch sublimiertes Phosphorpentoxyd geleitet. Dies Trockenmittel kam aber schliesslich in Fortfall, da sich zeigte, daß dadurch flüchtige Phosphorverbindungen in das Salzsäuregas und damit in das Manganchlorid hineinkamen, wenn dieses feucht war. Der Einfluss dieser Fehlerquelle auf frühere Bestimmungen aus diesem Laboratorium bei der Analyse von Chloriden, die in einem Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen waren, ist bereits besprochen worden.¹ Es zeigte sich dabei, daß der Einfluss zu ver-

¹ BAXTER, HINES u. FREVERT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 779.
Z. anorg. Chem. Bd. 51.

nachlässigen ist. An derselben Stelle konnte auch gezeigt werden, daß Chlornasserstoff Schwefelsäure nur in so geringem Maße angreift, daß diese zum Trocknen des Gases mit Sicherheit verwendet werden kann.

Obwohl es auf den ersten Blick scheinen könnte, daß bei Trocknen von Bromwasserstoff durch Phosphorpentoxyd eine ähnliche Reaktion eintrat wie beim Chlornasserstoff, so hat sich doch ergeben, daß diese Schwierigkeit fortfällt, wenn der Bromwasserstoff so verdünnt wie hier benutzt wurde, wo die Maximalkonzentration, welche durch Einleiten von Stickstoff in Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Überleiten über Phosphor nicht größer als 30 Volumenprozent werden kann.

Der wesentlichste Unterschied zwischen der Analyse von Mangano-bromid und Mangano-chlorid wurde durch die größere Löslichkeit des Silberchlorids bedingt. Diese veranlaßte bei den Titrationen keine Schwierigkeit, obwohl sich die Opaleszenz in beiden Nephelometerrohren beim Endpunkt natürlich ausgeprägter zeigte. Um die Fällung des Chlorsilbers zu vervollständigen, war jedoch ein größerer Überschuß von Silbernitrat erforderlich, als beim Silberbromid, und deswegen wurde bei jeder Analyse 15 Hundertstel Gram hinzugefügt. Außerdem wurde der Niederschlag zuerst mit einer Lösung von Silbernitrat, die 4 Hundertstel Gramm im Liter enthielt, und dann erst sechsmal mit reinem Wasser gewaschen. Das im Filtrat und den Waschwässern gelöste Silberchlorid bestimmten wir durch Vergleich wie früher beschrieben. Hier fand sich sogar im Filtrat eine Spur von gelöstem Silberchlorid.

Auch beim Mangano-chlorid wurde die Menge der durch das Filter adsorbierten Manganverbindung bestimmt, indem eine Lösung des Salzes durch Filtrierpapier gegossen und nach sorgfältigem Auswaschen des Papieres der Glührückstand bestimmt wurde. Die Korrektur für die Adsorption, die sich auf diese Weise zu 0.00006 g ergab, war in einigen Fällen größer als das Gewicht des Rückstandes, vermindert um den Gewichtsverlust des Schiffchens, was wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß nicht das gesamte vom Schiffchen abgegebene Platin auf dem Filter wieder gefunden wird. In jedem Falle bleibt die durch Anwendung der Korrektur eingeführte Unsicherheit sehr klein.

Das Filter, auf dem die Asbestfasern gesammelt waren, wurde zur Entfernung adsorbierter Manganverbindungen mit warmer verdünnter Chlornasserstoffsäure ausgewaschen, so daß hier keine

Korrektur erforderlich ist. Diese Säure wurde mit dem Nephelometer auf Silberchlorid geprüft und, wenn dies vorhanden war, so wurde es der Hauptmenge der Substanz hinzugefügt.

Bei den Analysen 32, 33, 34, 35 und 38 gossen wir das Silbernitrat in das Manganchlorid, bei den Analysen 36 und 37 dagegen wurde die Fällung in umgekehrter Weise vorgenommen.

Es wurde auch die Möglichkeit der Existenz von Manganverbindungen in den Salzen in Erwägung gezogen. Um festzustellen, ob dieses der Fall war oder nicht, prüften wir eine Probe Manganchlorid nach dem Schmelzen in Chlorwasserstoff durch Zusatz einer Lösung von Stärke und Kaliumjodid auf Manganverbindungen. Selbst nach Zusatz von Chlorwasserstoff zeigte sich keine Färbung, während eine Spur von Permanganat sofort in derselben Lösung die Reaktion hervorbrachte.

Sowohl das Chlorid als das Bromid war nach dem Schmelzen rötlich, so daß FORCHHAMMERs Behauptung,¹ die rötliche Farbe der Manganosalze sei auf Gegenwart von Manganverbindungen zurückzuführen, nicht richtig sein kann.

Es ist bereits gezeigt worden, daß Chloride und Bromide, die in einer Säureatmosphäre geschmolzen und erstarrt sind, kein Gas einschließen, da sie neutrale Lösungen ergeben.²

Das Nephelometer.

Das für die Bestimmung schwacher Opaleszenzen bestimmte Nephelometer ist bereits im einzelnen von RICHARDS und WELLS³ beschrieben worden. Es wurden alle Maßregeln, die für den genauen Gebrauch des Instrumentes erforderlich sind, sorgfältig beobachtet. Die zwei zu vergleichenden Röhren besaßen stets dieselbe Größe. Die Lichtquelle im Nephelometer war so aufgestellt, daß Röhren mit genau gleichen Niederschlagsmengen gleiche Ablesungen ergaben. Es erwies sich als zweckmäßig, eine Platte von mattiertem Glase zwischen Lichtquelle und Proberöhren einzuschieben. Bei der Herstellung der Probelösungen verwandten wir große Sorgfalt darauf, daß die Konzentration der Elektrolyten und die Fällungsbedingungen in beiden Lösungen nach Möglichkeit gleich waren.

¹ *Ann. of Phil.*, N. S., 1 (1821), 50.

² RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 29 (1893), 59; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 376. — RICHARDS u. BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 34 (1899), 367. — BAXTER u. HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 227.

³ *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 235; 35 (1906), 510.

Endablesungen wurden nur gemacht, wenn das Verhältniß zwischen den beiden Röhren konstant geworden war.

Vakuumkorrekturen.

Um genau die Vakuumkorrekturen für Manganobromid und -Chlorid zu finden, war es erforderlich, die Dichte dieser beiden Salze zu bestimmen. Die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie bei unseren Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Kadmiumhalogenverbindungen angegeben ist.¹ Folgendes sind die Ergebnisse:

Dichte von MnBr_2 .

Dichte des Toluols $25^\circ/4^\circ = 0.86156$.

Gew. d. MnBr_2 im Vakuum in g	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum in g	Dichte von MnBr_2 $25^\circ/4^\circ$
3.0098	0.5914	4.885
3.0342	0.5963	4.884
		Mittel: 4.885

Dichte von MnCl_2 .

Dichte des Toluols $25^\circ/4^\circ = 0.86166$.

Gew. d. MnCl_2 im Vakuum in g	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum in g	Dichte von MnCl_2 $25^\circ/4^\circ$
1.9436	0.5617	2.982
2.8582	0.8266	2.974
3.1202	0.9085	2.976
		Mittel: 2.977

Alle Wägungen wurden durch die folgenden Korrekturen für jedes scheinbare Gramm Substanz auf das Vakuum reduziert.

Gewichte	Spez. Gew.	Vakuumkorrektur
	8.3	
MnBr_2	4.885	+0.000129
MnCl_2	2.977	+0.000259
AgBr	6.473	+0.000041
AgCl	5.56	+0.000071
Ag	10.50	-0.000031
Toluol	0.862	+0.00126

Die Wage war eine neue TROEMNERSche, Nr. 10, die bis auf ein Fünfzigstel Milligramm bei einer Belastung von weniger als 50 g empfindlich war. Die goldplattierten Messinggewichte wurden ge-

¹ Amer. Chem. Journ. 31 (1904), 220.

legentlich sorgfältig bis auf Hundertstel Milligramm geeicht, die Korrekturen änderten sich jedoch nicht mit die Zeit. Alle Wägungen erfolgten durch Substitution mit Taragefäßen, die den zu wägenden Gefäßen so gleich wie möglich waren.

Die bei den Berechnungen verwendeten Atomgewichte waren folgende: Ag = 107.930, Br = 79.953,¹ Cl = 35.473.²

(S. Tabellen, S. 17, 18, 19.)

Reihe I	MnBr ₂ : 2 Ag	54.959
„ II	MnBr ₂ : 2 AgBr	54.955
„ III	MnCl ₂ : 2 Ag	54.958
„ IV	MnCl ₂ : 2 AgCl	54.958
		Mittel: 54.958

Die gute Übereinstimmung des Mittelwertes der 4 Reihen ist ein entscheidender Beweis dafür, daß kein ernsthafter Fehler, wie z. B. Okklusion durch die Silberhalogenverbindungen die Analysenmethode beeinflusst hat. Dies ergibt sich schlagend aus dem Verhältnis zwischen dem verwendeten Silber und dem bei der gleichen Analyse erhaltenen Silberhalogenid.

		Ag : AgBr
Analyse 1 und 18		57.4438
„ 2 „ 19		57.4459
„ 3 „ 20		57.4426
„ 4 „ 21		57.4425
„ 5 „ 23		57.4489
„ 8 „ 24		57.4489
„ 9 „ 25		57.4457
„ 10 „ 26		57.4482
„ 11 „ 27		57.4428
„ 12 „ 28		57.4421
„ 13 „ 29		57.4454
„ 14 „ 30		57.4387
„ 15 „ 31		57.4456
		Mittel: 57.4435

Mittel, unter Anschluß von Nr. 14 u. 30 57.4439

Der wahrscheinlichste Wert für dieses Verhältnis hat sich neuerdings zu 57.4453 ergeben.³

¹ BAXTER, Revision des Atomgewichts von Brom, *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 201.

² RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28 (1905).

³ BAXTER, l. c.

Das Atomgewicht von Mangan.

Reihe I.

$\text{MnBr}_3 : 2\text{Ag}$.

$\text{Br} = 79.953$

$\text{Ag} = 107.930$.

Nr. der Analyse	Probe des MnBr_3	Probe des Ag	Gewicht d. MnBr_3 im Vakuum in g	Korr. Gew. d. Rückstandes in g	Gewichtsänderung d. Schmelzens in g	Gewicht d. Ag im Vakuum in g	Gew. d. zugesetzten oder abgezogenen Ag in g	Korr. Gew. des MnBr_3 in g	Korr. Gewicht des Ag in g	Atomgewicht von Mangan
1	A ₂	K	6.53738	0.00000	-0.00004	6.56772	-0.00017	6.53738	6.56755	54.962
2	A ₁	K	4.81026	0.00019	+0.00002	4.83243	-0.00005	4.81005	4.83238	54.957
3	C ₁	K	4.83124	0.00027	0.00000	4.90354	0.00000	4.88097	4.90354	54.960
4	C ₁	H	5.63234	0.00022	-0.00007	5.65833	-0.00020	5.63219	5.65813	54.964
5	A ₁	H	5.79927	0.00008	-0.00005	5.82610	-0.00010	5.79924	5.82600	54.963
6	C ₁	J	6.59038	0.00046	+0.00004	6.62051	-0.00010	6.58988	6.62041	54.957
7	B ₁	H	4.19917	0.00016	-0.00010	4.21809	+0.00030	4.19911	4.21839	54.967
8	A ₁	J	3.59834	0.00015	+0.00010	3.61478	0.00000	3.59809	3.61478	54.957
9	B ₁	J	5.16345	0.00019	-0.00008	5.18711	0.00000	5.16334	5.18711	55.965
10	B ₁	K	3.92230	0.00014	-0.00010	3.94021	+0.00021	3.92226	3.94012	54.959
11	B ₁	K	4.49181	0.00032	-0.00009	4.51220	+0.00030	4.49158	4.51250	54.958
12	C ₁	H	3.60099	0.00016	+0.00012	3.61746	-0.00010	3.60071	3.61736	54.960
13	D ₁	H	4.77414	0.00022	0.00000	4.79602	+0.00018	4.77392	4.79620	54.951
14	D ₁	J	3.57674	0.00015	-0.00001	3.59323	-0.00004	3.57660	3.59319	54.957
15	D ₁ + D ₅	H + J	5.69991	0.00026	-0.00007	5.72586	+0.00055	5.69972	5.72641	54.948
Mittel:										54.959

Das Atomgewicht von Mangan.

Reihe II.

MnBr₂ : 2AgBr

Ag = 107.930

Br = 79.953.

Nr. der Analyse	Probe von MnBr ₂	Gew. des MnBr ₂ im Vakuum in g	Korr. Gew. d. Rückstandes in g	Gewichts-änderung d. Schiffchens in g	Gewicht d. AgBr im Vakuum in g	Verlust beim Schmelz. in g	Korr. Gew. d. Asbests in g	Gew. des AgBr aus d. Waschwäss. in g	Korr. Gew. d. MnBr ₂ in g	Korr. Gew. d. AgBr in g	Atom-gew. des Mn
16	A ₁	5.58461	0.00037	+0.00008	9.76524	0.00032	0.00069		5.58416	9.76561	54.964
17	A ₂	5.63458	0.00022	+0.00004	9.85295	0.00030	0.00078	0.00007	5.63432	9.85345	54.961
18	A ₂	6.58738	0.00000	-0.00004	11.43246	0.00029	0.00078	0.00005	6.58738	11.43300	54.957
19	A ₁	4.81026	0.00019	+0.00002	8.41199	0.00024	0.00031		4.81005	8.41206	54.959
20	C ₁	4.88124	0.00027	0.00000	8.58619	0.00022	0.00039	0.00006	4.88097	8.58642	54.950
21	C ₁	5.63234	0.00022	-0.00007	9.84971	0.00009	0.00046		5.63219	9.85008	54.954
22	C ₁	6.52653	0.00017	+0.00010	11.41232	0.00018	0.00081	0.00018	6.52626	11.41293	54.968
23	A ₁	5.79937	0.00008	-0.00005	10.14153	0.00013	0.00061	0.00005	5.79924	10.14206	54.957
24	A ₁	3.59884	0.00015	+0.00010	6.29262	0.00014	0.00023		3.59809	6.29271	54.952
25	B ₁	5.16845	0.00019	-0.00003	9.02941	0.00005	0.00028	0.00004	5.16834	9.02959	54.966
26	B ₁	3.92230	0.00014	-0.00010	6.85989	0.00012	0.00012	0.00041	3.92226	6.85968	54.951
27	B ₁	4.49181	0.00032	-0.00009	7.85527	0.00015	0.00059		4.49158	7.85571	54.942
28	C ₁	3.60099	0.00016	+0.00012	6.29731	0.00014	0.00023		3.60071	6.29740	54.949
29	D ₁	4.77414	0.00022	0.00000	8.34878	0.00020	0.00037		4.77392	8.34915	54.951
30	D ₁	3.57674	0.00015	-0.00001	6.25541	0.00018	0.00046		3.57660	6.25569	54.983
31	D ₂ + D ₃	5.69991	0.00026	-0.00007	9.96830	0.00020	0.00030		5.69972	9.96840	54.947

Mittel: 54.954

Mittel, unter Ausschluss von Nr. 30: 54.955

Atomgewicht des Mangans.

Reihe III.

 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Ag}$

Ag = 107.880.

Cl = 35.478.

Nr. der Analyse	Probe des MnCl_2	Probe des Ag	Gewicht des MnCl_2 im Vakuum in g	Korr. Gew. des Rückstandes in g	Gewichtsänderung d. Schiffchens in g	Gewicht des Ag im Vakuum in g	Gew. d. zugesetzten od. abgezogenen Ag in g	Korr. Gewicht d. MnCl_2 in g	Korr. Gewicht des Ag in g	Atomgewicht von Mangan
32	B_2	L	4.62985	0.00017	-0.00002	7.98730	+0.00010	4.62970	7.98740	54.960
33	B_1	L	3.52899	0.00000	-0.00001	6.05071	-0.00080	3.52899	6.05041	54.958
34	B_1	L	3.80881	0.00000	-0.00010	5.67291	-0.00020	3.80881	5.67279	54.960
35	E_1	L	3.56859	0.00014	+0.00002	6.11818	0.00000	3.56843	6.11818	54.955
36	E_1	K	3.45114	0.00028	+0.00008	5.91647	-0.00010	3.45083	5.91637	54.958
37	B_1	L	4.47948	0.00008	-0.00015	7.68015	-0.00020	4.47948	7.67995	54.959
38	E_1	M	3.92089	0.00002	-0.00005	6.72232	-0.00005	3.92089	6.72227	54.958
Mittel:										54.958

Reihe IV.

 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{AgCl}$.

Nr. der Analyse	Probe des MnCl_2	Gewicht des MnCl_2 im Vakuum in g	Korr. Gew. d. Rückstandes in g	Gewichts-änderung d. Schiffchens in g	Gewicht d. AgCl im Vakuum in g	Verlust beim Schmelz. in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht des AgCl aus d. Waschwass. in g	Korr. Gew. d. MnCl_2 in g	Korr. Gew. d. AgCl in g	Atomgewicht des Mn
39	B_2	4.62985	0.00017	-0.00002	10.54632	0.00006	0.00017	0.00098	4.62970	10.54641	54.957
40	B_1	3.52899	-0.00001	-0.00001	8.038616	0.00013	0.00046	0.00219	3.52899	8.03868	54.962
41	B_1	3.80881	0.00000	-0.00010	7.53898	0.00014	0.00040	0.00107	3.80881	7.53731	54.959
42	E_1	3.56859	0.00014	+0.00002	8.12767	0.00005	0.00042	0.00128	3.56843	8.12932	54.950
43	E_1	3.45114	0.00028	+0.00008	7.85947	0.00012	0.00053	0.00141	3.45083	7.86129	54.952
44	B_1	4.47948	0.00008	-0.00015	10.20110	0.00007	0.00078	0.00191	4.47948	10.20372	54.963
45	E_1	3.92089	0.00002	-0.00005	8.92364	0.00004	0.00038	0.00142	3.92089	8.93140	54.962
Mittel: 54.958											

RICHARDS und WELLS¹ haben bewiesen, daß ohne Zweifel das Verhältnis von Silber zu Silberchlorid nur 75.2634 beträgt, ein Wert, der mit den aus den Analysen des Manganochloriden erhaltenen identisch ist.

		Ag : AgCl
Analyse 32 und 39		75.2616
" 33 "	40	75.2662
" 34 "	41	75.2628
" 35 "	42	75.2607
" 36 "	43	75.2595
" 37 "	44	75.2662
" 38 "	45	75.2656

		Mittel: 75.2632

Es ist auch von Interesse, die Analysen nach den verwendeten Materialproben zu ordnen.

Mittelwert der Analysen mit A ₁ und A ₂ von MnBr ₂		54.959
"	B ₁ " B ₂ "	54.958
"	C ₁ " C ₂ "	54.958
"	D ₁ " D ₂ "	54.951 ²
"	B ₁ " B ₂ von MnCl ₂	54.960
"	E ₁ " E ₂ "	54.956

		Mittel: 54.957
Mittelwert der Analysen mit H von Ag		54.958
"	J " Ag	54.961
"	K " Ag	54.959
"	L " Ag	54.959
"	M " Ag	54.958

		Mittel: 54.959

Die Reinigung von Probe B war außergewöhnlich sorgfältig ausgeführt. Erstens ist Kaliumpermanganat nur mit einer verhältnismäßig beschränkten Anzahl von Stoffen isomorph, so daß die anfängliche Reinigung durch eine große Anzahl von Kristallisationen dieses Stoffes wahrscheinlich alle Verunreinigungen schwerer Metalle entfernt hat. Zweitens ist das Endprodukt vielmals in Form zweier anderer Manganverbindungen umkristallisiert worden. Es scheint fast unbegreiflich, daß irgend eine Verunreinigung durch diese große Anzahl von Kristallisationen in drei verschiedenen Formen dem Mangan gefolgt sein soll. Daß eine soweit getriebene Reinigung unnötig ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung der

¹ l. c.

² Analyse 30 wurde ausgelassen.

Zahlen von den anderen Proben mit denen der Probe B. Auch bei den Proben A, C, D u. E ist das Präparat wenigstens in zwei Formen umkristallisiert worden. Die etwas niedrigeren Resultate bei der Probe D weichen von den andern um nicht mehr als den möglichen Versuchsfehler ab; sie können nicht so ausgelegt werden, daß die Zusammensetzung dieser Probe von der der anderen abweicht.

Die verschiedenen Silberproben gaben gleichfalls im wesentlichen dasselbe Resultat, welches die auf S. 207 erwähnten Feststellungen über die verschiedenen Proben bestätigt.

Es besteht kein Zweifel, daß der endliche Mittelwert alle vier Reihen 54.96 mit Genauigkeit die Beziehung des Atomgewichtes von Mangan zu Silber gleich 107.930 feststellt. Diese Zahl ist in so guter Übereinstimmung mit den aus verschiedenen Untersuchungen abgeleiteten Werten, daß bis dahin, wo das Verhältnis von Sauerstoff zu Silber mit größerer Genauigkeit bekannt sein wird, keine Änderung in dem Atomgewicht des Mangans, wie es jetzt von der internationalen Kommission zur Bestimmung der Atomgewichte als 55.0 angenommen wird, gemacht zu werden braucht.

Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Das Atomgewicht des Mangans, bezogen auf Silber gleich 107.930 ergibt sich durch Analyse von Manganbromid und Manganchlorid zu 54.96.
2. Das spezifische Gewicht von Manganobromid bei 25°, bezogen auf Wasser von 4° ist 4,385, das des Manganochlorids unter denselben Bedingungen 2.977.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für die Unterstützung, durch welche diese Untersuchung ermöglicht ist, sehr verpflichtet und ebenso Herrn Dr. WOLCOTT GIBBS und dem Cyrus M. WARREN Fund for Research in Harvard University für viele der unentbehrlichen Platingefäße. —

Cambridge, Mass., Chem. Laboratory of Harvard College, 3. Aug. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. September 1906

Über die Legierungen des Palladiums mit Kupfer.

Von

RUDOLF RUEB.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Legierungen zwischen Palladium und Kupfer findet sich in der Literatur eine Angabe von FISCHER¹, welcher beobachtete, daß die Vereinigung beider Metalle ohne Feuererscheinung stattfindet. GRAHAM² fand, daß eine Legierung von acht Teilen Kupfer und einem Teil Palladium dehnbar ist und als negativer Pol im Voltameter keinen Wasserstoff absorbiert. Nach COCK geben vier Teile Kupfer und ein Teil Palladium ein weißes duktiles Gemisch. Eine Legierung von gleichen Teilen Kupfer und Palladium ist nach CHENEVIX³ gelbgrau, spröde, härter als Stabeisen und hat ein spezifisches Gewicht von 10.392, nach CLARKE⁴ ist sie, wenn im Knallgasgebläse geschmolzen, ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht angreifbares, ziemlich leicht schmelzbares Metall.

Im folgenden wird über den Versuch berichtet, durch Ausarbeitung eines Schmelzdiagrammes einen Einblick in die Beziehungen beider Elemente zueinander zu gewinnen.

Die Firma W. C. Heräus, Hanau, stellte dem hiesigen Institute chemisch reines Palladium in Drahtform unter sehr entgegenkommenden Bedingungen zur Verfügung. Qualitativ ließen sich Spuren von Eisen darin nachweisen, die wahrscheinlich dem Drahte (durch das Drahtziehen) oberflächlich anhafteten.

¹ *Schweiggers Journ.* 51, 192; *Pogg. Ann.* 71, 431.

² *Jahresberichte* 1868, 144; *Compt. rend.* 68, 1511.

³ *Phil. Transactions* 1803, 4; *Neues allgemeines Journ. der Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1803), 174.

⁴ *Gilberts Ann.* 62, 359.

Das Kupfer war elektrolytisch gereinigtes Kupfer, in dem qualitativ keine Verunreinigungen nachgewiesen wurden.

Die Metalle wurden in einer Probierröhre aus Porzellan von 1 cm Durchmesser, welche von einem elektrisch heizbaren Kohlerohr umgeben war, zusammengeschmolzen. Zu jeder Schmelzung wurde eine Menge von 20 g verwendet. Zur Vermeidung von Oxydation durch die Luft wurde während der Schmelzung und Abkühlung ein langsamer Strom Stickstoff durchgeleitet.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das durch Einschluss in ein unglasiertes unten zugeschmolzenes Porzellanrohr vor Berührung mit der Schmelze geschützt war.

Der Schmelzpunkt des Palladiums ist in neuester Zeit von NEERNST und v. WARTENBERG¹ zu 1541° bestimmt worden. Diese Temperatur unterscheidet sich um 46° von der bisher nach den Messungen von HOLBORN und WIEN² für den Schmelzpunkt des Palladiums angenommenen Temperatur von 1587°. Sie stimmt jedoch gut überein mit den neuesten Messungen von HOLBORN und HENNING³, welche den Schmelzpunkt des Palladiums auf thermoelektrischem Wege zu 1535°, auf optischem Wege zu 1540—49° fanden, und sie ist daher dieser Untersuchung zugrunde gelegt.

Zur Reduktion der unmittelbar am Galvanometer abgelesenen Temperaturen⁴ auf die Skala des Luftthermometers benutzte ich außerdem noch folgende Schmelzpunkte:

Antimon ⁵	630.6°
Gold ⁵	1064 °
Nickel ⁶	1484 °

Es ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate:

Tabelle 1.

Schmelzpunkt von:	Sb	Au	Ni	Pd
Angaben:	630.6°	1064°	1484°	1541°
Gefunden:	615	1035	1408	1495
Differenz:	—15.6	—31	—76	—46

¹ Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 8. Jahrgang, 1906, S. 48.

² *Wiedem. Ann.* 56 (1895), 361.

³ *Berichte der Berliner Akademie* 1905, 316.

⁴ Vergl. dazu VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 45, 18.

⁵ HOLBORN und DAY, *Drudes Annalen* 2 (1900), 535.

⁶ HOLBORN und WIEN l. c.

Nun ist durch die Übereinstimmung des auf thermoelektrischem Wege ermittelten Schmelzpunktes des Palladiums mit dem auf optischem Wege ermittelten erwiesen, daß die von HOLBORN und DAY für die elektromotorische Kraft der Platin-Platinrhodium-elemente aufgestellte parabolische Interpolationsformel, welche durch das Gasthermometer nur bis 1150° kontrolliert¹ ist, auch oberhalb dieser Temperatur jedenfalls bis zum Schmelzpunkt des Palladiums noch Gültigkeit hat. Daher kann der Schmelzpunkt des Nickels

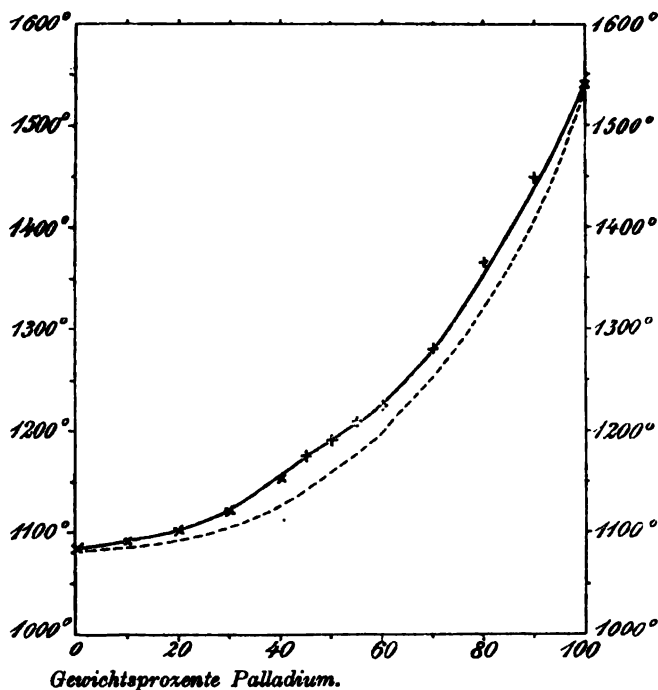


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Kupferlegierungen.

nicht bei 1484° liegen, er liegt vielmehr nach obigen Bestimmungen um 33° niedriger, bei 1451° . Ich erwähne das aus dem Grunde, weil Nickel sehr häufig zur Eichung der Thermoelemente unter Zugrundelegung des von HOLBORN und WIEN ermittelten Schmelzpunktes 1484° benutzt worden ist. Das Nickel eignet sich hierfür recht gut, da sein Schmelzpunkt durch die gewöhnlichen Verunreinigungen z. B. Co, Fe nur wenig verändert wird.² Das von mir ver-

¹ HOLBORN und DAY, *Drudes Ann.* 2 (1900), 519.

² GUETLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 353; 45 (1905), 205.

wendete Nickel war übrigens ein reinstes von Kahlbaum bezogenes Präparat.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß Palladium sich zur Eichung der Thermoelemente vortrefflich eignet, da man nach HOLBORN und HENNING¹ hier ebenso wie beim Golde die Drahtmethode anwenden kann und daher nur geringer Mengen für diesen Zweck bedarf. Mit den drei Fixpunkten Antimon, Gold und Palladium, event. noch unter Zuhilfenahme des Bleis (Schmelzpunkt 326.9° nach HOLBORN und DAY) kann man die Angaben des betreffenden Thermoelementes innerhalb der Grenzen seiner praktischen Verwendbarkeit hinreichend genau festlegen. Da die Korrekturen der Angaben eines Thermoelementes in erster Annäherung linear sind, so genügen sogar zwei Fixpunkte.

Tabelle 2.

Gewichtsprocente Palladium	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall in °
0	1084°		
10	1091	1086°	5
20	1101	1091	10
30	1121	1106	15
40	1143	1123	20
45	1175	1140	35
50	1191	1161	30
55	1209	1174	35
60	1223	1198	25
70	1280	1255	25
80	1365	1325	40
90	1447	1407	40
100	1541		

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt und im Schmelzdiagramm Fig. 1 graphisch dargestellt. Die beobachteten Temperaturen des Kristallisationsbeginns sind durch Kreuze gekennzeichnet. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen. Die Abkühlungskurven wurden bis 200° C hinunter verfolgt. Auf allen Abkühlungskurven (und analog auf den Erhitzungskurven) waren deutliche Kristallisationsintervalle zu beobachten, in denen die kristallisierte Menge sehr nahe proportional der Temperaturabnahme wuchs. Einige Schmelzen zeigten eine gewisse

¹ l. c.

Neigung zu Unterkühlungen, die auch durch energisches Rühren nicht immer zu verhindern waren. Äußerte sich die Unterkühlung in einem Temperatursprunge, so wurde der betreffende Versuch verworfen. Doch gaben sich nicht alle Unterkühlungen durch einen Temperatursprung zu erkennen, sondern hatten unter Umständen nur zur Folge, daß der den Beginn der Kristallisation anzeigende Knick auf der Abkühlungskurve erst bei einer tieferen Temperatur, dafür aber um so schärfer ausgeprägt auftrat. Wenn dieses der Fall war, unterschieden sich die durch Aufnahme der Abkühlungskurven bestimmten Punkte des Beginnes der Kristallisation von den durch Aufnahme der Erhitzungskurven bestimmten Endpunkten der Schmelzung beträchtlich, in einem extremen Falle sogar um 38° . In diesem Falle wurde das Mittel beider Temperaturen als Beginn der Kristallisation angesehen. Betreffs der Ermittlung der Endpunkte der Kristallisation verweise ich auf LEVIN und TAMMANN¹.

Der Schmelzpunkt des Kupfers, welcher von HOLBORN u. DAY (l. c.) zu 1084° bestimmt wurde, wurde bei 1083° gefunden. Danach kann eine Oxydation des Kupfers zu Kupferoxydul nur in sehr geringem Maße stattgefunden haben. In der Tat liefs auch die mikroskopische Untersuchung des Schliffes kein Kupferoxydul auf demselben erkennen.

Die Gestalt der Schmelzkurve läfst vermuten, daß beide Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden und gibt keinen Grund zur Annahme einer Palladium-Kupferverbindung.

Auffällig ist zunächst der fast horizontale Verlauf der Kurve bei hohen Kupferkonzentrationen, wie er ähnlich auch schon von LEVIN und TAMMANN (l. c.) bei den Eisen-Manganlegierungen beobachtet worden ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ganz in der Nähe des reinen Kupfers ein Minimum vorhanden ist. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde eine Legierung von 95% Cu und 5% Pd untersucht. Der Versuch ergab jedoch ein ungewisses Resultat. Die Aufnahme der Abkühlungskurve ergab allerdings eine Erniedrigung des Kupferschmelzpunktes um etwa $1\text{--}2^{\circ}$; um ebenso viel war jedoch die Temperatur des durch eine Erhitzungskurve bestimmten Endpunktes der Schmelzung gestiegen, so daß der Mittelwert unverändert blieb. Zieht man die oben erwähnte Neigung der Palladium-Kupferlegierungen zu Unterkühlungen in Betracht, so wird man aus der durch die Abkühlungskurve beobach-

¹ Z. anorg. Chem. 47, 136.

teten Herabdrückung des Schmelzpunktes nicht auf eine tatsächliche Schmelzpunktserniedrigung des Kupfers durch Palladium schliessen können. Man muß es daher dahin gestellt sein lassen, ob in der Nähe des Kupfers ein auf jeden Fall außerordentlich flaches Minimum vorhanden ist oder nicht.

Bei Konzentrationen zwischen 40 und 60 % Pd zeigt die Schmelzkurve einen etwas unregelmäßigen Verlauf, wenn man es haben will, einen Knick. Vielleicht beruht das auf Beobachtungsfehlern, da die oben erwähnte Neigung zu Unterkühlungen eine Unsicherheit von einigen Graden bei Bestimmung des Kristallisationsbeginnes naturgemäß mit sich bringt. Man könnte auch daran denken, daß das durch eine in diesem Gebiete vorhandene sehr eng begrenzte Mischungslücke verursacht sein kann. Doch konnte auf keiner der Abkühlungskurven ein Haltepunkt, welcher der Mischungslücke entsprechen würde, konstatiert werden.

Auch in der Struktur der Schiffe (siehe unten) findet diese Vermutung keine Stütze. Wir kommen daher zu dem Schlusse, daß Palladium und Kupfer eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden.

Die Schiffe der Reguli boten zunächst ein Aussehen, das mit dieser Annahme vollkommen im Einklang stand.

Das reine Kupfer (Fig. 1, Tafel II) liefs nach der Ätzung mit konzentrierter Salpetersäure die Umrisse länglicher Polygone mit abgerundeten Ecken erkennen. Die Struktur des reinen Palladiums war hiervon recht verschieden. In Fig. 2, Tafel II, welche einen mit konzentrierter Salpetersäure geätzten Schliff von reinem Palladium darstellt, sieht man ein großes scharfkantig begrenztes Polygon, das sich von der dunkler geätzten Umgebung abhebt. Palladium ist dimorph und vermag sowohl regulär wie das Kupfer, als auch hexagonal zu kristallisieren.¹

Die Schiffe mit einem Gehalte von 10 und 20 % Pd zeigten nach dem Ätzen mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd das Bild eines Konglomerates von Mischkristallen mit nicht ausgeglichenen Konzentrationen. Die Umrisse der Polygone hatten die größte Ähnlichkeit mit denen des Kupfers, sie zeigten ebenfalls abgerundete Ecken. Der äufsere kupferreichste Teil wurde am stärksten durch das Ätzmittel angegriffen und zeigte nach der Ätzung eine blaue Anlauffarbe, während der mittlere palladium-

¹ Vergl. NAUMANN-ZIRKEL, Elemente der Mineralogie, 14. Aufl., S. 411 u. 415.

reichere Teil, welcher gelb angelaufen war, dem Ätzmittel größeren Widerstand geleistet hatte. Bei einem Gehalte von 30 % Palladium und darüber werden die Schliche durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd so gut wie nicht mehr angegriffen. Mit Salpetersäure geätzt zeigen die Umrisse der einzelnen Polygone ebenfalls die größte Ähnlichkeit mit denen des reinen Kupfers. Das zeigt Fig. 3, Tafel II, welche einen Schliff mit 30 % Pd und Fig. 4, welche einen Schliff mit 70 % Pd darstellt. Bei letzterem Schliffe sind die Umrisse der einzelnen Polygone durch nachträgliches Überpolieren deutlicher sichtbar gemacht. Auch bei Schliffen mit noch höherem Gehalte an Palladium, bis 90 % hinauf, war keine Annäherung der polygonalen Struktur an die des reinen Palladiums zu erkennen, was, wie erwähnt, gegen die oben diskutierte Annahme einer Mischungslücke zwischen 40 und 60 % spricht.

Es scheint hiernach schon durch ganz geringe Beimengung von Kupfer das Palladium die Struktur des Kupfers anzunehmen.

Weiterhin zeigte jedoch die Verwendung eines anderen Ätzmittels, nämlich des verdünnten Königswassers, daß die Strukturen nicht so homogen waren, wie es nach obigem den Anschein hatte. Verdünntes Königswasser als Ätzmittel liefte nämlich nach einiger Zeit in Schliffen, welche 30—70 % Pd enthielten, das Vorhandensein von dünnen, nadelförmigen, meist radialstrahlig angeordneten Kristallen erkennen. Besonders deutlich waren diese Nadeln zu sehen, wenn man nach der Ätzung die Schliche leicht überpolierte. Fig. 5 u. 6, Tafel II zeigen das Aussehen derartig behandelter Schliche von denselben Konzentrationen (30 und 70 % Pd) wie die in Fig. 3 u. 4 dargestellten mit Salpetersäure geätzten Schliche. Ein Maximum der Menge dieses Strukturelementes bei einer bestimmten Konzentration war nicht zu erkennen, es war vielmehr unregelmäßig bei der einen Konzentration in größerer, bei der anderen in geringerer Menge zu beobachten, und machte schätzungsweise nie mehr als 10 % der gesamten Menge aus. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Nadeln, trotz ihrer meist radialstrahligen Anordnung, als Elemente der Kristallpolyeder¹ aufzufassen sind, da ein Zusammenhang zwischen der Lage der Nadeln und den Seiten der Polygone nicht zu bestehen schien. Es wurde nun die Möglichkeit erwogen, daß dieses Strukturelement eine Verbindung beider Elemente mit geringer Bildungsgeschwindigkeit sei.² Um dieses zu untersuchen, wurde ein

¹ GUETLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45, 221.

² Vergl. dazu TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48, 38.

Gemenge von 60 % Palladium und 40 % Kupfer ca. 2 Stunden lang bei 1500° gehalten. Nach dem Erkalten liefs sich keine Vermehrung der Nadeln erkennen. Diese Annahme traf also nicht zu. Ebenso wenig gelang es, eine Verminderung der Nadeln zu erzielen, als ein Schliff mit 60 % Palladium 2 Stunden auf ca. 1180°, also bis dicht unter seine beginnende Schmelztemperatur erhitzt wurde. Dennoch braucht man in diesem Befunde keinen direkten Widerspruch gegen die durch das Schmelzdiagramm wahrscheinlich gemachte Annahme einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen zu erkennen. Es ist immerhin möglich, dafs sich hier eine instabile Modifikation der Mischkristalle von Palladium und Kupfer gebildet hat, deren Umwandlungsgeschwindigkeit so gering ist, dafs sie scheinbar stabil ist. Doch ist es auch nicht ausgeschlossen, dafs diese Nadeln einer in der festen Phase stattfindenden Reaktion, deren Wärmetönung, falls sie oberhalb 200° stattfände, sehr gering sein müfste, ihre Entstehung verdanken. Es ist an der Hand des vorhandenen Tatsachenmaterials nicht möglich, eine sichere Angabe über die Natur dieses Strukturelementes zu machen.

Die Farbe der Legierung war bei einem Gehalte von 20 % Palladium und darüber weifs. Eine Legierung aus 90 % Kupfer und 10 % Palladium zeigte noch eine rote Farbe, welche jedoch blasser war als die des Kupfers. Die Härte der Legierungen lag zwischen 3 und 4 nach der MOHSSchen Härteskala. Sie waren ein wenig härter, als ihre Komponenten, die beide etwa die Härte 3 zeigten. Das Maximum der Härte schien eine Legierung aus gleichen Gewichtsteilen Kupfer und Palladium zu besitzen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, August 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.

Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats.

II. Mitteilung.

Von

B. M. MARGOSCHES.

In Fortsetzung der Versuche betreffend das Verhalten des Silbermonochromats gegen einige anorganische Säuren¹, erschien es von Interesse, die nur in geringem Maße elektrolytisch dissoziierten Säuren, insbesondere die Essigsäure, in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen, und werden im folgenden die bisher erzielten Resultate kurz wiedergegeben. Anschließend hieran werden auch einige Mitteilungen betreffend den Nachweis des Chroms bzw. des Chromations in Form von Silbermonochromat und die Überführung der roten Modifikation des Silbermonochromats in die grünschwärze Modifikation gemacht, welche mit dem oben genannten Verhalten in engem Zusammenhange stehen.

Verhalten von Silbermonochromat gegen Essigsäure.

Nach L. L. DE KONINCK und E. NIHOUL² ist „die Löslichkeit von Silbermonochromat in Essigsäure nicht viel geringer als in Salpetersäure“³ und nach W. AUTENRIETH⁴, welcher bei der Reindarstellung des Silberdichromats durch Behandlung des Silbermonochromats mit Salpetersäure, diese durch Essigsäure zu ersetzen versuchte, „löst weder eine 10 noch 50 %ige Essigsäure erheblichere Mengen von Silbermonochromat auf.“

¹ Vergl. I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 68—84.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 4 (1891), 295.

³ Die numerischen Daten sind auf indirektem Wege ermittelt!

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2057.

F. P. TREADWELL¹ hebt, im Gegensatze zu dem eben erwähnten, die Unlöslichkeit des Silbermonochromats in Essigsäure hervor, und auch L. MEDICUS² bemerkt, daß Silbermonochromat und auch Silberdichromat in Essigsäure unlöslich sind.

Es lag der Gedanke nahe, daß, falls das letzterwähnte Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure sich bestätigen würde, die Anwendung der argentometrischen Methode von MOHR, welche aus bekannten Gründen von beschränkter Anwendbarkeit ist, verallgemeinert werden könnte. Gleichzeitig war es auch von großem Interesse, die Ursache der Verschiedenheit der oben erwähnten Literaturangaben zu ergründen.

Zunächst wurden titrimetrische Versuche nach der MOHRschen Methode, in Gegenwart von Essigsäure, durchgeführt.

Bei Anwendung ein und derselben Menge einer $n/10$ KCl-Lösung und der immer gleichen Anzahl von Tropfen einer Kaliummonochromatlösung (Indikatorlösung) wurden beim Titrieren mit $n/10$ AgNO_3 -Lösung je nach der Konzentration der hinzugefügten Essigsäure, verschiedene, stets fehlerhafte Resultate erhalten. Unter Umständen trat der Endpunkt der Titration überhaupt nicht mehr ein.

Aus diesen Versuchen konnte bereits geschlossen werden, daß Silbermonochromat in verdünnter Essigsäure in erheblichem Maße löslich ist.

Von der Löslichkeit in verdünnter Essigsäure konnte ich mich ferner auch auf folgende Weise überzeugen: In einige Proberöhrchen wurde ungefähr die gleiche Menge von Silbermonochromat hineingegeben und dann in eines derselben Wasser und in die anderen Essigsäure von verschiedener Konzentration hinzugefügt.

In manchen Fällen, nämlich bei geringerer Konzentration der Essigsäure, trat vollständige Lösung ein, in anderen Fällen, bei höherer Konzentration löste sich nur ein Teil des Silbermonochromats auf und nur in dem Proberöhrchen, in welchem Wasser und in jenem, in welchem Eisessig sich befanden, trat praktisch genommen keine Lösung ein.

Die Lösungen sämtlicher Proberöhrchen wurden dann filtriert,

¹ Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, 2. Aufl., 1902, Bd. 1, S. 78, 3. Aufl., 1904, Bd. 1, S. 82. Vergl. auch TREADWELL, Tabellen zur qualitativen Analyse, 5. Aufl., 1904. Tabelle II B, Nr. 18.

² Anleitung zur qual. Analyse, 13. Aufl., 1905, S. 64.

und durch Zusatz von Bleiacetatlösung der Nachweis des in Lösung gegangenen Chromats erbracht. In der wässerigen Lösung und in der Eisessiglösung konnten nur Spuren von Chromat nachgewiesen werden, während in den anderen Proberöhrchen verschiedene relativ erhebliche Mengen von Chromat nachgewiesen werden konnten.

Die Löslichkeit des Silbermonochromats in Essigsäure hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen der angewandten Säure ab.

Bringt man in einem Proberöhrchen Silbermonochromat mit Eisessig zusammen, so tritt auch nach längerem Stehen keine Lösung ein; fügt man jedoch zu dem in Eisessig aufgeschlämmten Chromat einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, so bemerkt man sofort, durch das Auftreten der gelben Farbe des Chromations die stattfindende partielle Lösung. Durch Hinzufügen einer größeren Wassermenge kann unter Umständen auch vollständige Lösung des Chromats erzielt werden.

Die Versuchsbedingungen wurden in mannigfacher Weise abgeändert, wobei stets die gleichen Ergebnisse erzielt wurden.¹

Silbermonochromat kann somit in Eisessig, praktisch, als nahezu unlöslich bezeichnet werden, während eine mit Wasser verdünnte Essigsäure je nach der Konzentration eine größere oder geringere Menge des Monochromats in Lösung bringt. Die Konzentration der Essigsäure, welche dem Löslichkeitsmaximum entspricht, ist noch nicht ermittelt worden.

Das eben geschilderte Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure verschiedener Konzentration, steht im Einklange mit den Lehren der elektrolytischen Dissoziationstheorie² — aller-

¹ Von der Unlöslichkeit in Essigsäure von sehr hoher Konzentration kann man sich auch folgendermaßen überzeugen: Zu einer K_2CrO_4 -Lösung fügt man $AgNO_3$ -Lösung hinzu und löst das gebildete Ag_2CrO_4 in NH_3 ; dDurch Eisessig bzw. einer Essigsäure, deren Konzentration der des Eisessigs nahe steht, kann man das Ag_2CrO_4 wieder fällen. Beim Verdünnen tritt wieder Lösung ein.

² Vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen. 1898, (S. 154 und 155 Essigsäure). Ich möchte hier auf ein analoges Verhalten von Erdalkalitartraten und -oxalaten gegenüber Essigsäure hinweisen. Dieses Verhalten wurde von W. HERZ und G. MUNZ, [Über die Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3715] genau untersucht, und es zeigte sich bei allen Löslichkeitsversuchen, daß der geringste Rückstand aus Wasser und hoher Essigsäurekonzentration verbleibt und die Löslichkeiten mit der elektrischen Leitfähigkeit der Essigsäure annähernd parallel gehen.

dings bisher nur qualitativ — und erklärt die sich widersprechenden Angaben der obengenannten Autoren.

Bemerkt sei ferner, daß feuchtes Silbermonochromat viel leichter löslich ist als trockenes und daß die grünschwarze Modifikation erst bei langer Einwirkungsdauer der Säure das obenbeschriebene Verhalten zeigt.¹ Die Löslichkeit der grünschwarzen Modifikation dürfte eine viel geringere sein als die der roten.

Propionsäure, Kapronsäure, Milchsäure und einige anderen organischen Säuren zeigen gegen Silbermonochromat ein ähnliches Verhalten wie Essigsäure.

Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat.

Von den vielen zum Nachweis des Chromations empfohlenen Reaktionen, dürfte wohl die am meisten angewandte, die Fällung mit einem löslichen Bleisalz sein.

Das Bleichromat ist in Essigsäure praktisch als unlöslich zu bezeichnen und kann daher der Nachweis auch in essigsaurer Lösung erbracht werden.

TREADWELL empfiehlt den Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat und zwar in essigsaurer Lösung durchzuführen. So z. B. finden wir op. cit. 1904, S. 357, gelegentlich der Besprechung der Untersuchung von Substanzen, die aufgeschlossen werden müssen, in bezug auf den Chromnachweis folgendes:

„Die Anwesenheit des Chroms ergibt sich oft aus der grünen Farbe des Rückstandes. Bei Anwesenheit von Chromit schmilzt man eine kleine Probe mit Soda und Salpeter in der Platinspirale und erhält, wenn Chrom zugegen ist, eine gelbe Schmelze, welche nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Silbernitrat eine rotbraune Fällung von Silbermonochromat gibt.“ (Vergl. auch S. 371 daselbst.)

Auch in den genannten Tabellen desselben Autors wird Tabelle 9 B diesbezüglich angeführt: „ Den einen Teil säuert man mit Essigsäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine rotbraune Fällung von Ag_2CrO_4 zeigt Cr an.“ Hier wird zur Kontrolle die Durchführung der Wasserstoffperoxydreaktion empfohlen.

¹ Vergl. auch die I. Mitteilung.

Nach den obigen Angaben ist aber die Löslichkeit des Silbermonochromats von der Konzentration der Essigsäure abhängig, und daher den Nachweis des Chromations in Form von Ag_2CrO_4 nicht einwandfrei.¹

Am ehesten wäre noch der Nachweis des Chromations in Form von Silbermonochromat in neutraler Lösung möglich, aber auch in diesem Falle ist die Überführung in das Bleisalz empfehlenswerter, wie dies insbesondere aus den Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Salze in Wasser von F. KOHLRAUSCH² und aus den Untersuchungen von FL. JACKSON³ hervorgeht.

Überführung der roten Modifikation des Silbermonochromats in die grünschwärze Modifikation.

Gelegentlich der Durchführung der Versuche betreffend das Verhalten des Silbermonochromats (rote Modifikation) gegen Essigsäure, wurden die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise abgeändert. So wurde u. a. in einem hohen ca. 5 l fassenden Becherglas eine größere Menge rotes Silbermonochromat durch Hinzufügen von Essigsäure und Wasser unter Umrühren in Lösung gebracht. Die Lösung wurde dann eine längere Zeit sich selbst überlassen. Nach dem Verdampfen eines großen Teiles der Lösung schieden sich am Boden des Becherglases Kriställchen einer Substanz aus, die sich als mit der der grünschwärzen Modifikation des Silbermonochromats identisch zeigten.

Durch Abdampfen einer essigsauren Lösung von rotem Silbermonochromat oder durch Auskristallisierenlassen einer solchen Chromatlösung, gelangt man zu demselben Ziele.⁴

¹ Allerdings wird durch das in diesem Falle durch Neutralisation mit Essigsäure sich bildende Alkaliacetat die Konzentration der Wasserstoffionen herabgedrückt, (vergl. z. B. den Spezialfall den E. FREUND und G. TOEPPER, *Centrbl. f. klin. Medizin* 1892, 801 anführen), so daß zufallsweise — vielleicht auch bei sehr großem AgNO_3 -Überschusse — in manchen Fällen der Nachweis erbracht werden könnte.

² *Zeitschr. physik. Chem.* 50 (1905), 355.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25 (1903), 992.

⁴ Vergl. auch die I. Mitteilung l. c. S. 72.

Brünn, Chemisch-technologisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Molekulargröße anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin.*

Von

ERNST BECKMANN.

Die guten Erfahrungen, welche A. WERNER¹ bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel für anorganische Substanzen gemacht hat, machten es wünschenswert, auch das höher siedende Chinolin zu analogen Versuchen heranzuziehen. Der höhere Siedepunkt desselben bereitet jetzt keine experimentellen Schwierigkeiten mehr.

Versuche über das Lösungsvermögen des Chinolins ergaben das folgende:

Genügend löslich waren Jod; Schwefel; Selen; Arsentrioxyd; Eisenchlorid; Zinkchlorid, -bromid, -jodid; Kadmiumchlorid, -bromid, -jodid; Kobaltchlorür, -bromür, -jodür; Nickelchlorür, -bromür; Kupferchlorür; Quecksilberchlorid; Goldchlorid; Platinchlorür, -chlorid; Natriumplatinchlorid; Paladiumchlorid.

Bei vielen von diesen Substanzen wurde aber die Bestimmung durch andere Schwierigkeiten vereitelt.

Jod, Arsentrioxyd, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid sind zu flüchtig, Gold-, Platin- und Paladiumverbindungen zersetzen sich bereits bei der hohen Siedetemperatur des Chinolins, Schwefel und Selen reagierten aber mit dem Lösungsmittel unter Abspaltung von Wasserstoff.

Die verbleibende Zahl von verwendbaren Salzen war demnach nicht allzugroß.

* Nach Versuchen mit WERNER GABEL mitgeteilt.

¹ *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 1; vergl. auch Bestimmungen in Pyridin von SPERANSKY und GOLDBERG, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32 (a) (1900), 797. — SCHROEDER, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 1. — WALDEN und CENTNERZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 321.

Reinigung des benutzten Chinolins.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dem bereits sehr reinen „Chinolin Kahlbaum“ die letzten Spuren Wassers zu entziehen. Durchleiten eines Stromes von Luft, welche mit Phosphorpentoxyd getrocknet war, führte erst nach ca. 8 Wochen zum gewünschten Erfolg; bei Anwendung von Natrium trat oberhalb seines Schmelzpunktes intensive Reaktion unter Schwärzung ein, dagegen führten folgende beide Verfahren zum Ziel.

1. 200 g Chinolin wurden mit 30 g gepulverten Kaliumhydroxyd 3—4 Tage im geschlossenen Gefäße ins dunkle gestellt. Darauf folgte Fraktionieren über aktiviertem Aluminium.

2. Das vorläufig fraktionierte Chinolin wurde in einem evakuierten Exsikkator bei Lichtabschluß 14 Tage über Phosphorpentoxyd gestellt und zum Gebrauch über aktiviertem Aluminium fraktioniert.

Die verwendeten Produkte gingen bei 232—233° (754 mm) vollständig über.

Zu den Siedeversuchen diente der von E. BECKMANN für höhere Temperaturen angegebene, direkt geheizte Apparat.¹

Leichtlösliche Substanzen wurden in Form von Pastillen, schwerlösliche als Pulver mittels Glaslöffel eingeführt. Da erfahrungsgemäß der Siedepunkt verdünnter Lösungen sich leichter sicher erreichen läßt als der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, wurde dem ersten Wert keine maßgebende Bedeutung beigelegt.

In den folgenden Versuchsserien sind die Konstanten besonders aufgeführt, welche sich ergeben, wenn der Siedepunkt der ersten Lösung als Nullpunkt angesehen wird.

Die molekulare Siedepunkterhöhung für 100 g Chinolin wurde gefunden:

mit Benzil	im Mittel = 55.3
„ Benzoin	„ „ = 56.0
„ Anthrachinon . .	„ „ = 56.8
„ Phenanthrenchinon „	„ „ = 56.2

Der gefundene Mittelwert aller Bestimmungen beträgt: 56.1. BERBLINGER und SCHOLL² fanden 58.4.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 130.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 8480.

Nach der Formel von TROUTON-SCHIFF, $K = 0.0096.T.M.$, würde sich, nebenbei bemerkt, $K = 62.84$ ergeben.

In den unten mitgeteilten Tabellen ist die erste Substanzmenge und ihre Siedepunkterhöhung für die Berechnung der Molekulargewichte ebenfalls nicht mit berücksichtigt worden.¹

Nach den nächstfolgenden Versuchen besitzen Zinkchlorid, -bromid, -jodid in Chinolin normales Molekulargewicht.

Versuche.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Zinkchlorid $ZnCl_2$			
18.35	0.0358	0.040	
	0.1168	0.210	146
	0.1816	0.365	137
	1.2434	0.490	141
18.71	0.1010	0.285	
	0.2084	0.525	134
	0.2838	0.695	134
	0.3636	0.875	133
18.66	0.1368	0.313	
	0.4130	0.900	140
	0.8080	1.724	143
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			139
Für $ZnCl_2$ berechnet:			136.3
Zinkbromid $ZnBr_2$			
16.21	0.1393	0.205	
	0.3317	0.520	211
	0.5155	0.800	219
	0.6645	0.990	232
17.25	0.1244	0.185	
	0.2716	0.400	223
	0.4419	0.650	222
	0.6097	0.885	226
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			222
Für $ZnBr_2$ berechnet:			225.3

¹ Die jeweils ersten Substanzmengen und Siedepunkterhöhungen einer Serie müssen also von den nachfolgenden abgezogen werden, um zu dem angegebenen Molekulargewicht zu führen.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Zinkjodid ZnJ_2			
19.02	0.0948	0.085	
	0.2086	0.190	306
	0.3178	0.295	313
	0.4528	0.410	325
17.94	0.1140	0.115	
	0.2232	0.220	325
	0.3536	0.345	326
	0.4700	0.455	327

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 320

Für ZnJ_2 berechnet: 319.1

Kadmiumchlorid, -bromid, -jodid sind in Chinolin ebenfalls normal.

Kadmiumchlorid $CdCl_2$			
18.90	0.2458	0.383	
	0.5190	0.826	183
	0.8000	1.274	185
	1.1145	1.762	187
	1.4178	2.240	187
17.75	0.3792	0.640	
	0.7900	1.348	188
	1.2364	2.103	185
	1.7191	2.908	187
	2.2369	3.845	184

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 185

Für $CdCl_2$ berechnet: 183.3

Kadmiumbromid $CdBr_2$			
18.87	0.4326	0.480	
	0.7334	0.830	258
	1.1748	1.305	270
	1.5980	1.748	275
19.53	0.5113	0.528	
	0.9338	0.979	269
	1.2558	1.315	272
	1.6712	1.740	275
	2.1186	2.208	275

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 271

Für $CdBr_2$ berechnet: 272.3

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
Kadmiumjodid CdJ_2			
18.82	0.4304	0.355	
	0.7552	0.612	377
	1.3430	1.100	365
	1.7664	1.450	364
	2.1780	1.787	364
18.50	0.4190	0.344	
	0.8376	0.694	363
	1.2422	1.042	358
	1.8392	1.552	357
	2.4926	2.104	357

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 363

Für CdJ_2 berechnet: 366.3

Kupferchlorür: Das von MEROZ bezogene Präparat „für analytische Zwecke“, wurde mit Eisessig gewaschen und bei 100° getrocknet und stellte ein rein weißes Pulver dar.

Kupferchlorür CuCl			
18.95	0.1512	0.420	
	0.3448	0.858	131
	0.5418	1.228	148
	0.7808	1.640	153
	1.0476	2.052	163
18.68	0.0540	0.165	
	0.1562	0.460	107
	0.6622	1.475	139
	1.1894	2.355	155
	1.5339	2.860	165
	2.0425	3.590	174
18.43	0.0785	0.245	
	0.1543	0.445	115
	0.2145	0.600	117
	0.2821	0.745	124
	0.3455	0.880	123
	0.4139	1.020	132
	0.5073	1.200	137
	0.5907	1.340	142
	0.6825	1.515	145
	0.7948	1.700	150
	0.9003	1.870	154

Für CuCl berechnet: 99.05

Für Cu_2Cl_2 berechnet: 198.1

Trägt man die Molekulargewichte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, daß bei unendlicher Verdünnung die Werte dem einfachen Molekül entsprechen, daß aber mit Zunahme der Konzentration eine Assoziation zum Doppelmolekül stattzufinden scheint. Ähnliches hat auch WERNER für Kupferchlorür in Pyridin konstatiert.

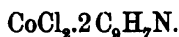
Kobaltchlorür.

Zur Reinigung des Kobaltchlorürs wurde zunächst versucht, das käufliche Präparat in Wasserstoff zu Kobalt zu reduzieren und dieses im Chlorstrom wieder zu Kobaltchlorür zu verwandeln, um dieses schliesslich noch zu sublimieren. Die geringen Ausbeuten führten aber dazu, das MERCKsche Präparat umzukristallisieren und den trockenen Kohlensäurestrom zu entwässern. Mit Vorteil wurden zur Kontrolle die Additionsprodukte herangezogen, welche nach F. REITZENSTEIN Kobaltchlorür mit Chinolin bildet. Erhitzt man Kobaltchlorür im offenen Kolben mit Chinolin einige Zeit zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung Chinolinkobaltchlorür: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ in schönen blauen Kristallen ab. Dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Unter Berücksichtigung des Chinolingehtes gab dieses Präparat die gleichen Resultate wie das vorerwähnte. Die Molekulargewichte waren in verdünnten Lösungen normal und deuten auch in konzentrierten Lösungen auf jedenfalls nur geringe Assoziation.

Kobaltchlorür.

Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
18.50	0.1648	0.440	
	0.2626	0.658	136
	0.4276	1.020	137
	0.5800	1.325	142
	0.7142	1.620	141
	0.8129	1.798	145
	0.9787	2.170	143
17.01	0.0674	0.207	
	0.1665	0.455	132
	0.2180	0.585	134
	0.2747	0.715	135
	0.3327	0.840	138
	0.4243	1.080	143
	0.5010	1.185	146
Mittel der gefundenen Molekulargewichte:			139
Für CoCl_2 berechnet:			129.9

Chinolinkobaltchlorür.



Chinolin g	CoCl_2 $2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ g	CoCl_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
1. 18.55	0.2020	0.0676	0.195	
	0.4255	0.1424	0.368	131
	0.6457	0.2161	0.530	134
	0.8657	0.2898	0.688	136
	1.1093	0.3713	0.862	138
2. 16.73	0.2204	0.0738	0.205	
	0.4672	0.1564	0.411	135
	0.7546	0.2526	0.650	135
	1.0240	0.3428	0.857	138
	1.3658	0.4572	1.125	140
	1.6946	0.5672	1.377	141

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 136

Für CoCl_2 berechnet: 129.9

Kobaltbromür.



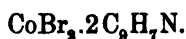
Beim Kobaltbromür wurden die ganz analogen Erfahrungen gemacht wie bei dem Chlorür. Die Molekulargewichte haben sich ebenfalls als normal ergeben.

Chinolin g	CoBr_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
17.45	0.1880	0.255	
	0.3904	0.589	229
	0.6380	0.877	233
	0.8898	1.243	228
	1.1862	1.630	233
18.60	0.2226	0.319	
	0.4554	0.684	223
	0.7488	1.021	224
	1.0258	1.388	227
	1.3436	1.792	230

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 228

Für CoBr_2 berechnet: 218.9

Chinolinkobaltbromür.



Chinolin g	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ g	CoBr_2 g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
16.72	0.1372	0.0630	0.085	
	0.3368	0.1546	0.225	220
	0.5840	0.2681	0.390	226
	0.8346	0.3831	0.585	215
	1.0062	0.5077	0.765	219
	1.4798	0.7250	1.050	230
17.15	0.2360	0.1083	0.145	
	0.4769	0.2188	0.308	222
	0.7489	0.3436	0.487	225
	1.0663	0.4892	0.691	228
	1.5133	0.6943	0.975	231

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 224

Für CoBr_2 berechnet: 218.9

Nickelchlorür und -bromür

sind in analoger Weise gereinigt worden, wie die Kobaltverbindungen. Die Additionsprodukte mit Chinolin erwiesen sich gegenüber Alkohol und Äther so unbeständig, daß von ihrer Verwendung abgesehen wurde. Auch die Molekulargewichte dieser Verbindungen stimmen mit dem normalen Werte genügend überein.

Nickelchlorür.



Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
17.75	0.1180	0.270	
	0.2314	0.555	131
	0.3582	0.852	133
	0.5184	1.224	134
	0.6651	1.557	136
15.82	0.1059	0.285	
	0.2256	0.612	130
	0.3479	0.942	131
	0.4862	1.305	132
	0.7263	1.919	135

Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 133

Für NiCl_2 berechnet: 129.6

Nickelbromür.



Chinolin g	Substanz g	Siedepunkts- erhöhung	Molekular- gewicht
16.42	0.1296	0.187	
	0.2560	0.379	225
	0.4080	0.602	229
	0.5778	0.849	231
	0.7380	1.070	235
15.85	0.1318	0.207	
	0.2822	0.452	224
	0.4284	0.684	227
	0.6010	0.959	228
	0.7574	1.192	232

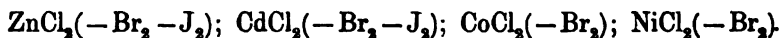
Mittel der gefundenen Molekulargewichte: 229

Für NiBr_2 berechnet: 218.6

Zusammenfassung.

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Chinolins ergab sich im Mittel = 56.1°.

Von den untersuchten Salzen lieferten normale Moleküle:



Kupferchlorür führte dagegen zu Werten, welche zeigen, daß in verdünnter Lösung vorhandene Moleküle CuCl sich bei größerer Konzentration zu Molekülen Cu_2Cl_2 assoziieren.

Leipzig, Laboratorium f. angewandte Chemie d. Universität, 25. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1906.

Über die Knallgaskette.

I. Mitteilung.

Von

F. HABER und F. FLEISCHMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Theoretisches.

Die folgende Mitteilung beschäftigt sich mit dem Nachweis¹, daß man unter Benutzung von heißem Glas und Porzellan als Elektrolyten umkehrbare Knallgasketten bauen kann, welche im Unterschiede von der GROVESchen Gaskette der thermodynamischen Theorie entsprechen.

Es ist darum zunächst eine kurze Erörterung darüber nötig, welche elektromotorischen Kräfte der thermodynamischen Theorie noch zu erwarten sind.

Allgemein gesagt fuhrt die Theorie auf der Integration der HELMHOLTZschen Differentialgleichung²:

$$A = Q_v + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

in welcher A die Reaktionsenergie, Q_v die Wärmetönung bei konstanten Volumen und $\frac{\partial A}{\partial T}$ der Temperaturkoeffizient der Reaktionsenergie ist.

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$A = \text{konst. } T - T \cdot \int \frac{Q_v}{T^2} \cdot$$

Ist Q_v als Temperaturfunktion gegeben durch:

$$Q_v = Q_0 + \sigma'_v T + \sigma'' T^2$$

wo Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, σ'_v die Differenz der spezifischen Wärmen (bei konstantem Volumen) verschwindender und entstehender Stoffe bei -273°C und σ'' die Differenz der Zuwachse ist, welche die mittleren spezifischen Wärmen (zwischen 0°

¹ Vorläufig mitgeteilt in *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 415.

² Nähere Darlegung findet man bei HABER, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen*, München 1905.

und T^0 absolut bei konstantem Volum) mit der Temperatur erfahren, so folgt:

$$A = \text{konst. } T + Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2.$$

Mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Formel:

$$A = RT \ln K_v - RT \sum v' \ln c',$$

wo K_v die Gleichgewichtskonstante beim Reaktionsverlauf unter konstantem Volum bedeutet, ergibt sich:

$$RT \ln K_v = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 + k \cdot T$$

wo k eine neue Konstante ist, oder

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \sum v' \ln c' + k \cdot T.$$

Ersetzt man schliesslich die Konzentrationen durch die Partialdrucke, welche in Atmosphären gerechnet werden mögen, so geht dies über in:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \sum v' \ln p' + k' \cdot T,$$

wo σ'_p sich zum Unterschied von σ'_v auf konstanten Druck bezieht. Das Glied

$$\sum v' \ln p'$$

hat in unserem Falle den Wert:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}},$$

wenn die Wärmetönung und die Reaktionsenergie auf die Bildung von 1 Mol H_2O aus den Elementen bezogen wird.

Die numerische Auswertung der abgeleiteten Formel ist in verschiedener Art möglich.

So haben HABER und MOSER¹ gelegentlich ihrer Arbeit über das Generatorgaselement eine kurze theoretische Betrachtung angegeben, welche ausgehend von der Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff und andererseits vom Wassergasgleichgewichte zur Reaktionsenergie der Knallgaskette führt, welche sie durch den Ausdruck darstellen:

$$A = 57790 - 0.87 T \ln T - 0.00025 T^2 - 4.56 T \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 5.95 T.$$

Diese Formel beruht auf dem analogen Ausdruck für die Kraft des Generatorgaselementes, der einerseits durch die von NERNST und

¹ HABER und MOSER, *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 593.

WARTENBERG¹ beobachtete Kohlensäuredissoziation, andererseits durch die Messungen von HABER und MOSER am Generatorgas-element bestätigt wird, und auf der von HABER aus den HAHN-schen² Werten für das Wassergasgleichgewicht gewonnenen empirischen Formel für die Energie der Wassergasreaktion:

$$A' = -9650 + 1.55 T \ln T - 0.00195 T^2 - 4.56 T \log \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}.$$

Die Reaktionsenergie A ist dabei in Grammkalorien, die Partialdrucke in Atmosphären ausgedrückt.

Der Quotient:

$$\frac{A}{0.239 \cdot 2 \cdot F} = \frac{A}{2 \cdot 23110} = \frac{A}{46220}$$

(0.239 = elektrothermisches Äquivalent, 2 = Anzahl der umgesetzten Äquivalentgewichte) wo $F = 96540$ Coulomb ist, stellt die elektromotorische Kraft der Knallgaskette in Volt dar.

Für die Größe A lassen sich auch von anderen Ausgangspunkten aus numerisch etwas andere Ausdrücke angeben.

Legt man die Werte der spezifischen Wärmen zugrunde, die LANGEN³ durch Explosionsversuche ermittelt hat, so erhält man mit Hilfe der von NERNST und WARTENBERG bestimmten Dissoziation des Wasserdampfes:

$$A'' = 57066 - 2.974 T \ln T + 0.00125 T^2 + 7.6 T - 4.56 T \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Der Ausdruck ergibt sich im einzelnen seinen numerischen Werten nach durch folgende Überlegung. Es ist die mittlere spezifische Wärme pro Mol eines permanenten Gases zwischen 0° C und t ° C bei konstantem Volum nach LANGEN

$$c_{v(0,t)} = 4.8 + 0.0006 t,$$

danach ist die wahre spezifische Wärme bezogen auf dieselben Einheiten:

$$c_v = 4.8 + 0.0012 t.$$

Oder wenn wir absolute Temperaturen einführen:

$$\begin{aligned} c_v &= 4.8 + 0.0012 (T - 273) \\ &= 4.472 + 0.0012 T. \end{aligned}$$

¹ NERNST und WARTENBERG, *Gött. Nachrichten* 1905, Heft 1.

² HAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* 44, 518 und 48, 735.

³ LANGEN, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens. Heft 8, 1903.

Also wird die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° absolut und T° absolut:

$$c_{v(o, T)} = 4.472 + 0.006 T,$$

und schliesslich wird die mittlere spezifische Wärme pro Mol eines permanenten Gases zwischen 0° absolut und T° absolut bei konstantem Drucke:

$$c_{p(o, T)} = 6.457 + 0.0006 T.$$

In derselben Weise ergibt sich aus dem von LANGEN ermittelten Werte für die spezifische Wärme des Wasserdampfes:

$$c_{v(o, t)} = 5.9 + 0.00215 t,$$

bei der Umrechnung:

$$c_{p(o, T)} = 6.711 + 0.00215 T.$$

Setzt man die Wärmetönung für die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen bei konstantem Druck und 100° C oder 373° absolut

$$Q_{373} = 58000 \text{ g cal},$$

so folgt mit Hilfe der angegebenen Werte der spezifischen Wärmen für die Wärmetönung bei konstantem Druck und beliebiger Temperatur in absoluter Zählung

$$Q_T = 57066 + 2.974 T - 0.00125 T^2.$$

Mit Hilfe dieses Wertes für die Wärmetönung aber ergibt sich für die Reaktionsenergie

$$A'' = 57066 - 2.974 T \ln T + 0.00125 T^2 + \text{konst. } T$$

$$- 4.56 T \cdot \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Im Gleichgewicht ist $A = 0$ und der Wert der Konstanten berechenbar mit Hilfe der Kenntnis der Werte, welche die Partialdrucke der drei beteiligten Gase bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewichte haben. Nach den Bestimmungen von NERNST und WARTENBERG betragen diese Partialdrucke in Atmosphären bei:

t°	T°	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	p_{H_2}	p_{O_2}
1124	1397	1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
1207	1480	1	$18.9 \cdot 10^{-5}$	$9.45 \cdot 10^{-5}$

Setzt man diese Werte in die zuvor entwickelte Gleichung, so erhält man für die Konstante:

$$7.47 \text{ und } 7.74,$$

woraus dann im Mittel folgt:

$$7.6.$$

Ein dritter Ausdruck möge noch berücksichtigt werden, der in anderen Zeichen und anderer Anordnung von NERNST¹ unlängst für die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung aufgestellt worden ist:

$$A''' = 57300 - 1.75 T \ln T - 0.0003 T^2 + 0.457 T - 4.56 \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}.$$

Man kann schliesslich von den durch HOLBORN und AUSTIN² sowie durch HOLBORN und HENNINGS³ neuerdings bis 800° C bestimmten Werten der spezifischen Wärmen ausgehen und danach eine vierte numerische Gleichung für A ableiten. Da indessen die Dissoziation des Wasserdampfes erst von 1100° an bestimmt, die spezifischen Wärmen von HOLBORN und seinen Mitarbeitern aber, wie erwähnt, nur bis 800° ermittelt worden sind, so wird wohl auch bei diesem Vorgehen eine Erhöhung der Genauigkeit nicht zu erwarten sein. Es mag daher genügen, die Ergebnisse der Ausrechnung zusammenzustellen, welche die drei entwickelten Formeln für die Kraft der Knallgaskette in dem hier vorzugsweise wichtigen Temperaturgebiete ergeben. Die Berechnung ist unter der Annahme durchgeführt, daß

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$$

ist.

Temperatur		Kraft der Kette in Volt		
° C	° absolut	E_1	E_2	E_3
25	298	1.180	1.177	1.178
327	600	1.099	1.096	1.098
427	700	1.073	1.068	1.070
527	800	1.043	1.039	1.040
627	900	1.015	1.010	1.012
727	1000	0.986	0.981	0.981
827	1100	0.957	0.953	0.951
927	1200	0.928	0.924	0.920
1027	1300	0.898	0.895	0.889
1127	1400	0.869	0.865	0.857

¹ Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, *Gött. Nachrichten* 1906.

² HOLBORN u. AUSTIN, Sitzungsber. d. kgl. preufs. Akademie 1905, S. 175.

³ HOLBORN und HENNINGS, *Drudes Ann.* [4] 18 (1905), 739.

Man erkennt, daß die Unsicherheit der numerischen Grundlage nur einige Millivolt für die Kraft der Kette ausmacht. Der an die Spitze gestellte Wert für die Temperatur von 25° C bedarf noch einer kleinen Umrechnung, um mit dem Werte der GROVEschen Knallgaskette verglichen zu werden. Bei letzterer nämlich sind die Partialdrucke:

$$p_{O_2} = 0.969 \text{ Atm.}$$

$$p_{H_2} = 0.969 \text{ „}$$

$$p_{H_2O} = 0.031 \text{ „}$$

und folglich:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0325.$$

Danach sind die in der Tabelle für 25° C angeführten Werte um:

$$\left(\frac{4.56 \cdot 298}{46220} \cdot \log 0.0325 \right) \text{ Volt} = + 0.0437 \text{ Volt}$$

zu erhöhen, um den theoretischen Wert der Knallgaskette darzustellen. Diese Berechnung ergibt¹:

E_1	E_2	E_3	E gefunden
1.224	1.221	1.222	1.14 Volt.

Die theoretischen Werte liegen also auf jeden Fall erheblich höher als die experimentell gefundenen.²

¹ Herr LEWIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 465, hat unlängst auf indirektem Wege die Richtigkeit dieses Rechenergebnisses bewiesen. Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt Herr LEWIS, daß Herr NERNST, *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 835, die E.M.K. der Knallgaskette zu 1.23 Volt berechnet hat. Wer die Stelle in der Zeitschrift für Elektrochemie nachschlägt wird finden, daß Herr LEWIS' Zitat unvollständig ist; denn es geht aus ihr hervor, daß NERNST u. WARTENBERG einerseits und HABER andererseits gleichzeitig und unabhängig zu wesentlich demselben Resultat hinsichtlich der Kraft der Knallgaskette gelangt sind.

² Die nach Abschluß des Manuskriptes dieser Arbeit erscheinende Arbeit von W. NERNST und H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 534, gibt Anlaß zu der Bemerkung, daß dieses Resultat vor 1½ Jahren gleichzeitig mit der ersten Veröffentlichung der Herren NERNST und v. WARTENBERG von F. HABER in seinem Buche über die Thermodynamik Technischer Gasreaktionen (München 1905) publiziert wurde. Es wurde dort Seite 161 dargethan, daß man für die Kraft der Knallgaskette bei 25° C die Werte 1.208 Volt oder 1.212 Volt oder 1.227 Volt erhält, je nach den Daten die man für die spezifische Wärmen benutzt. Auch sei darauf hingewiesen, daß dort für die Ur-

Welche von den angeführten Berechnungen man bevorzugen soll, kann strittig sein. In allen Formeln aber tritt übereinstimmend das Glied

$$4.56 T \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

auf, welches von jeder in der Unsicherheit der spezifischen Wärmen begründeten möglichen Ungenauigkeit frei ist. Betrachten wir nicht die Abhängigkeit der Kettenkraft von der Temperatur, sondern den Einfluss von Partialdruckänderungen der einzelnen Gase bei gegebener, gleichbleibender Temperatur, so kann demnach keinerlei Unsicherheit über die von der Theorie geforderten numerischen Werte obwalten.

Zur Erleichterung der numerischen Rechnungen mag folgende Tabelle dienen, welche die Werte von

$$\frac{4.56 T}{2 F}$$

für eine Reihe von Temperaturen in Volt umgibt.

Temperatur		$\frac{4.56 \cdot T}{2 F}$
° C	° abs.	in Volt
25	298	0.029
227	500	0.049
327	600	0.059
427	700	0.069
527	800	0.079
627	900	0.089
727	1000	0.099
827	1100	0.108
927	1200	0.118
1027	1300	0.128
1127	1400	0.138

Diese thermodynamischen Ausdrücke sind durch Messungen geprüft worden, welche in einem Temperaturgebiete von 330—1100° C ausgeführt wurden.

sache der Abweichung, welche die Grove'sche Kette von diesem Werte zeigt, der oxydierte Zustand des Platinmohrs an der Sauerstoffelektrode als Quelle angegeben wird. Man vergl. darüber auch HABER, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 415.

Experimentelles.

Die Versuche wurden mit Thüringer Hartglas gemacht. Der Elektrolyt bestand aus einem Plättchen von eben diesem Glase, dessen Anordnung aus Fig. 1 ersichtlich ist. Zwei unten zusammengeschmolzene Röhren aus dem genannten Glase werden am Boden platinirt.¹ Danach werden die Böden aneinander geschmolzen und verblasen, so daß ein beiderseitig platinirtes Plättchen in der

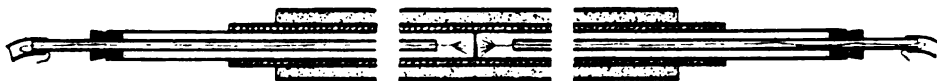


Fig. 1.

Mitte des Gesamtrohres entsteht. Das soweit vorgerichtete Glasrohr wird mitsamt einem Thermoelement in ein Porzellanrohr geschoben, wobei die Lötstelle des Thermopaars neben dem Glasplättchen zu liegen kommt. Das Porzellanrohr seinerseits wird mit Asbestschnur umwickelt in ein Eisenrohr eingeschoben, dessen Lumen durch die Umwicklung gerade ausgefüllt wird. Die Maße sind:

	Länge	äußerer	innerer Durchmesser
Glasrohr . . .	64 cm	12 mm	10 mm
Porzellanrohr .	54 „	20 „	15 „
Eisenrohr . . .	50 „	84 „	26 „

Das Eisenrohr wird in einem kurzen Verbrennungsofen erhitzt, dem das Gas durch einen Gasdruckregler mit konstantem Drucke zugeführt wird. In das Glasrohr wird von jeder Seite eine Porzellankapillare von 7 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser eingeführt. In dieser Porzellankapillare, die zur Zufuhr von Gasen dient, liegt der Elektroden-Platindraht, der vorn in einer Bürste aus demselben Metalle endet. Die Bürste lehnt sich auf jeder Seite gegen das platinirte Plättchen. Die Öffnung des Glasrohres wird durch einen über die Kapillare gezogenen Gummischlauch geschlossen, der sich in das Glasrohr samt der Kapillare einschiebt. Eine freie Öffnung im Gummischlauche erlaubt den Austritt der Gase. Die Kräfte wurden nach der POGGENDORFSchen Kompensationsmethode mit einem LIPPMANNschen Kapillarelektrometer als Nullinstrument bestimmt.

¹ Als Platinierungsfähigkeit diente eine käufliche ölige Platinchloridlösung für Feuerplatinierung. Zu der Fig. 1 ist anzumerken, daß nur die Mitte und die Enden der Apparatur in der Figur dargestellt sind.

Versuche in der Nähe von 470° C.

a) Mit Platin.

Eine größere Reihe von Versuchen wurde in der Nähe von 470° C angestellt. Zur Erleichterung der Übersicht über die Zahlen seien einige theoretische Werte für die Kraft der Knallgaskette bei Temperaturen in der Nähe von 470° C in Ergänzung der früheren Tabelle angeführt.

Temperatur		Kraft der Kette in Volt für						Wert in Volt für 4.56 T 2 F
		$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$			$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0282$			
		E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	
° C	absolut							
460	783	1.063	1.058	1.060	1.174	1.169	1.171	0.072
470	743	1.060	1.055	1.057	1.173	1.168	1.070	0.073
480	753	1.057	1.052	1.054	1.171	1.166	1.068	0.074

Die zwischen die starken Vertikallinien der Tabelle gestellten Werte sind in erster Linie wichtig. Sie sind mit einem Werte

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0282$$

berechnet. Dieser Wert ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Es wurden völlig reiner Wasserstoff und ein mit 6% N₂ verunreinigter Sauerstoff verwendet. Beide waren mit Wasserdampf bei durchschnittlich 22° C gesättigt und hatten daher eine Wasserdampftension von 19.66 mm. Diese Tension entspricht bei dem mittleren Karlsruher Barometerstande von 751 mm einem Gehalte von 2.62% H₂O-Dampf. Damit ergibt sich, daß der feuchte Wasserstoff 97.38% H₂, der feuchte Sauerstoff 91.56% O₂ enthält. Demgemäß waren bei 751 mm Gesamtdruck der Gase die Partialdrucke

$$\begin{aligned} H_2O &= 0.0259 \text{ Atm.} \\ H_2 &= 0.963 \text{ „} \\ O_2 &= 0.905 \text{ „} \end{aligned}$$

Der Quotient

$$\frac{0.0259}{0.963 \cdot 0.905^{1/2}}$$

ergibt den zuvor benutzten Wert 0.0282.

Es sei zunächst ein größerer Versuch mitgeteilt, aus welchem zugleich die Kraft der Knallgaskette und der Einfluss wechselnder Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte bei gleichbleibender Wasserdampf-tension hervorgeht. Es sind bei jeder Messung unter *A* und *B* die auf beiden Seiten des Plättchens wirkenden Gase angegeben. Die Reihenfolge ist diejenige der Beobachtungen.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. von A gegen B in Volt	Temp. in ° C
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	+0.045	470
2	H ₂ verd.	„	11	+0.131	470
3	H ₂ rein	„	14	+0.046	470
4	H ₂ verd.	„	7	+0.136	470
5	H ₂ rein	„	13	+0.043	469
6	H ₂ verd.	„	12	+0.136	469
7	H ₂ rein	„	4	+0.043	469
8	H ₂ verd.	„	10	+0.136	460
9	„	O ₂ konz.	46	—1.014	460
10	H ₂ rein	„	7	—1.121	460
11	„	O ₂ verd.	20	—1.062	460
12	„	O ₂ konz.	12	—1.125	460
13	„	O ₂ verd.	30	—1.070	460
14	„	O ₂ konz.	22	—1.129	460
15	„	H ₂ rein	36	+0.037	452

Beim Übergang von 8 zu 9, also von Wasserstofffüllung zur Sauerstofffüllung des Elektrolytrohres, wurde vor dem Sauerstoffstrom ein Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Dieses Verfahren wurde stets befolgt, wenn das Rohr abwechselnd mit Sauerstoff und Wasserstoff beschickt wurde. Die Messungen erfolgten bei langsam strömenden Gasen. Für alle Verwendungen des konzentrierten oder verdünnten Sauerstoffes ist es unerlässlich die Strömungsgeschwindigkeit äußerst gering zu wählen. Der Sauerstoffstrom ging so langsam, daß ein Zurückdiffundieren der Luft in das Elektrolytrohr gerade vermieden wurde. Bei raschem Strome erhält man Werte, welche nach der Seite des verdünnten Sauerstoffes oder, was dasselbe ist, nach der Wasserstoffseite abweichen. Bei der Anwendung reinen oder verdünnten Wasserstoffes ist hingegen eine Vermehrung oder Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit ganz oder fast ganz ohne Einfluss.

Die Einstellungszeit wurde im allgemeinen so lange ausgedehnt, bis der beobachtete Wert binnen 3 Minuten konstant war. Konnte

dies nicht völlig erreicht werden, so wurde doch niemals die Einstellung für beendet angesehen, wenn sie sich binnen 3 Minuten, — und für den Fall, daß von Wasserstoffbeladung zur Sauerstoffbeladung übergegangen wurde binnen 6 Minuten — um 1.3 Milli-Volt (1 mm des Gefällsdrahtes der Kompensationsordnung) änderte.

Es liegt bei diesen Messungen eine gewisse Schwierigkeit darin, daß die Kräfte, welche sich zeigen, wenn beide Seiten des Elektrolyten unter demselben Gase ruhen, weder genau Null noch beliebige Zeit konstant sind. Einstellungen, die sehr lange Zeit auseinander liegen, sind deshalb nicht immer vergleichbar. Auf der anderen Seite läuft man Gefahr, durch unvollständige Beladung irregeführt zuwerden, wenn man den Kräften nicht Zeit gönnt sich einzustellen.

Der Wasserstoff, welcher zu den Versuchen verwandt wurde, war dort, wo er als rein bezeichnet ist, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, dann durch Lösungen von KMnO_4 und AgNO_3 geleitet und schließlich über stark erhitzten Palladiumdraht geführt, um alle Sauerstoffreste zu entfernen. Der verdünnte Wasserstoff war bereitet, indem dieser reine Wasserstoff mit reinem, über glühendes Kupfer geführten Stickstoff verdünnt wurde. Die gut durchmischte Gasmasse wurde über Wasser aufbewahrt. Im Wasser befanden sich einige Zinkstangen. In gleicher Weise, wie der reine Wasserstoff, wurden diese verdünnten Wasserstoffgemische, wenn sie den Behälter verließen in dem sie aufbewahrt waren, nochmals über heißen Palladiumdraht geführt. Es liess sich bei der Aufbewahrung der Gase über Wasser, welches Zinkstangen enthielt, nicht vermeiden, daß der Stickstoffgehalt des Gases durch Aufnahme von etwas Stickstoff aus dem Sperrwasser oder durch Abgabe an das Sperrwasser sich änderte. Diese Änderungen waren aber so langsam und so gering, daß die Analyse des Wasserstoffs vor und nach Beendigung eines Versuches niemals nennenswerte Unterschiede der Zusammensetzung ergab. Vor dem Eintritt in das Elektrolytrohr passierten verdünnter wie reiner Wasserstoff dieselbe mit Wasser gefüllte, kleine Waschflasche.

Für die Analyse wurde der verdünnte Wasserstoff direkt aus dem Sammelgefäß entnommen. Da er nun in diesem noch Sauerstoffspuren enthalten konnte, die er vor der Verwendung durch das Überleiten über erhitzten Palladiumdraht verlor, so wurde der zur Analyse verwendete Anteil, ehe sein Volumen abgelesen wurde, zuerst in einem Grisoumeter (Gaspipette mit eingesetztem Glühdraht aus Platin) der Wirkung glühenden Platindrahtes ausgesetzt, dann

das Volumen bestimmt, überschüssige Luft beigemischt, erneut das Volumen ermittelt und darauf das Gemenge wiederum der Wirkung des glühenden Platindrahtes im Grisoumeter unterworfen. Die jetzt eintretende Kontraktion multipliziert mit 0.67 ergab den Wasserstoff.

Zwei gleich ausgeführte Analysen ergaben

4.31 % und 4.44 % Wasserstoff.

Berechnet man danach die Kraft der Konzentrationskette

H_2 konz.	—	H_2 verd.
100 %		4.38 %

bei der Beobachtungstemperatur von $470^\circ C$, so findet man

$$E = 0.073 \log^{10} \frac{100}{4.38}$$

$$= 0.099 \text{ Volt.}$$

Die zuvor mitgeteilten Messungen andererseits ergeben:

1.	0.045
2.	0.131
3.	0.046
4.	0.136
5.	0.043
6.	0.136
7.	0.043
8.	0.136

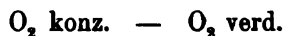
Bildet man zwischen jeder Messung und der nachfolgenden die Differenz, so erhält man in Volt:

0.086 0.085 0.090 0.093 0.093 0.093 0.093.

Die letzten Werte kommen der Theorie, die 0.099 Volt verlangt, näher als die ersten. Sie sind jedenfalls genauer, da erfahrungsgemäß die erste Einstellung bei diesen Ketten hinter den folgenden an Genauigkeit zurücksteht. Der aus den fünf letzten Messungen hervorgehende Wert von 0.093 Volt liegt von dem theoretischen Werte von 0.099 Volt, wie man sieht nur 6 % ab.

Über den Einfluss, den die Sauerstoffkonzentration übt, geben

die Messungen von 10 — 14 Auskunft. Sie liefern für die Kraft der Konzentrationskette:



folgende Werte als Differenzen:

	Gemessen in Volt	Differenz in Volt
10	1.121	
11	1.062	0.059
12	1.125	0.063
13	1.070	0.055
14	1.129	0.059

Der mittlere Wert dieser vier Differenzen ist:

0.059 Volt.

Als verdünnter Sauerstoff wurde technischer Bombenstickstoff verwendet. Er enthielt im Mittel aus mehreren innerhalb 0.2 % übereinstimmender Analysen

1.81 % O_2 .

Daraus berechnet sich, da der konzentrierte Sauerstoff 94 % O_2 neben 6 % N_2 enthielt, für die Kraft der Konzentrationskette bei 460°C:

$$E = 0.036 \log \frac{94}{1.81} = 0.062 \text{ Volt.}$$

Die verbleibenden kleinen Abweichungen haben sicherlich darin ihren Grund, daß die Endwerte bei der Einstellung der verdünnten Gase nicht völlig erreicht wurden. Es stellt sich, wie aus den mitgeteilten Zahlen hervorgeht, Wasserstoff rascher als Sauerstoff und konzentriertes Gas stets rascher als verdünntes ein.

Aus den mitgeteilten Messungen ergibt sich schliesslich der Wert für die Kraft der Knallgaskette. Dabei empfiehlt es sich, nicht die Messungen 8 und 9 in Betracht zu ziehen. Denn die Messungen 9 und 10, welche sich um eine Konzentrationskette



unterscheiden, ergeben

0.107 Volt

Differenz, während wir für diese Konzentrationskette sonst nur 0.093 Volt fanden. Es ist also anzunehmen, daß die Sauerstoff-

aufladung trotz der Einstellungszeit von 46 Minuten bei Messung 9 noch nicht ganz erreicht war, wofür auch die sonst gemachten Erfahrungen bei der erstmaligen Aufladung mit Sauerstoff nach vorangehender längerer Wasserstoffbehandlung sprechen. Demgemäß fällt der als Differenz aus 8 und 9 hervorgehende Wert

H_2 konz. — O_2 konz.

mit

1.150 Volt

auffallend nieder aus. Vergleichen wir hingegen 10 mit 7 oder 5 so erhalten wir als Differenz für die Knallgaskette

1.164 Volt.

Bilden wir andererseits die Differenz von 12 oder 14 mit 15, so finden wir

1.162 bzw. 1.166 Volt.

Die Vernachlässigung der Temperaturunterschiede bei diesem Vergleiche rechtfertigt sich aus einer Betrachtung der früher gebrachten Tabelle der Kräfte, da diese lehrt, daß dadurch nur ein Fehler von ± 0.001 Volt erwachsen kann. Zugleich sieht man, daß die Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte eine recht gute ist.

Es sei schliesslich bemerkt, daß die Nullpunktsänderung des Apparates, die bei der langen Dauer der fünfzehn mitgeteilten Versuche 0.008 Volt betrug, den Erfahrungen, die HABER und MOSER bei der Untersuchung des Generatorgaselementes gemacht haben, ganz entspricht.

Der Einfluß der Wasserdampfkonzentration wurde in einem anschließenden besonderen Versuche untersucht. Dabei wurde so vorgegangen, daß der wie früher bereitete und gereinigte Wasserstoff, nachdem er noch eine Waschflasche mit Wasser passiert hatte, mittels einer Verteilungsgabel entweder durch konzentrierte Schwefelsäure oder eine Schwefelsäure, deren spezifisches Gewicht bei $15^\circ = 1.854$ betrug, oder durch eine Waschflasche mit Wasser in das Elektrolytrohr trat. Seine Wasserdampftension betrug in den drei Fällen

20 mm

1 mm

< 1 mm.

Die Theorie des Einflusses, den Unterschiede der Wasserdampftension üben, soll hier nicht näher erörtert werden. Wir wollen uns

begnügen, die einfachste Annahme zu machen, nämlich, daß der Wasserdampf auf das Glas ohne Einwirkung ist. In diesem Falle sollte die Kraft der Kette in den beiden ersten Fällen sich unterscheiden um:

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{20}{1}$$

und zwar bei geringerer Wasserdampftension höher sein. Bei der Versuchstemperatur, die hier zu 450° C gewählt wurde, beträgt dies

$$0.071 \log 20$$

d. h.

$$0.092 \text{ Volt.}$$

Diese Änderung wurde niemals in reproduzierbarer Art erreicht. Der Grund liegt jedenfalls zum Teil darin, daß es mit der benutzten Anordnung nicht möglich ist, bei abwechselndem Leiten wasserdampfarmen und wasserdampfreichen Gases an der Oberfläche des Elektrolytscheibchens die geringe Wasserdampftension des trockeneren Gasstromes zu erhalten. Während der bei Zimmertemperatur durch Wasser geführte Wasserstoff langsam oder rasch strömen kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Einstellung auftritt, zeigt der Wasserstoff, der durch H_2SO_4 vom spezifischen Gewichte 1.654 gegangen ist, sich bei seiner Einstellung von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Wird diese größer, so nähert sich die Kraft dem theoretischen Werte, wird sie kleiner, so entfernt sie sich davon und nähert sich dem Werte für mit Wasser gewaschenen Wasserstoff. Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit immer weiter, so wird der Wert der Kraft schließlich stationär, ohne daß er noch den theoretischen Wert erreichte. Die wahrscheinliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in zwei Umständen. Einmal werden bei langsamer Strömung die zuvor von wasserdampfreichem Wasserstoff durchflossenen Zuführungen von dem an ihren Wandungen adsorbierten Wasser an den Gasstrom abgeben. Je schneller der Gasstrom ist, um so weniger macht dies für seinen Wasserdampfgehalt aus. Auf der anderen Seite wird das Glas selbst Wasser aufnehmen, wie dies BUNSEN bereits und sodann WARBURG und IHORI¹ gezeigt haben, und zwar wird es dies nur wieder sehr langsam abgeben, so daß einem wasserdampfarmen Gasstrome beständig Wasserdampf aus dem Material des

¹ WARBURG und IHORI, *Wied. Ann.* 27 (1886), 481.

Elektrolyten mit einer gewissen Tension entgegenquillt.¹ Hierbei ist nun zu erwägen, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungsstelle des Glases mit dem Elektrodenmaterial sich befindet und nicht an der des Elektrodenmaterials mit dem Gasraum. Die theoretisch erwarteten Werte können nur auftreten, wenn zwischen beiden Seiten des Elektrodenmaterials keine Zustandsverschiedenheit besteht. Eine solche Verschiedenheit wird nun um so weniger auftreten, je dünner die auf dem Plättchen aufgebraachte Metallschicht, je durchlässiger ihr Material für die beteiligten Gase und je poröser sie ist. Übrigens ist auch zu bedenken, daß oberhalb gewisser Werte der Strömungsgeschwindigkeit ebensowenig erwartet werden kann, daß der Wasserdampf dem Wasserstoff beim Passieren der Waschflaschen sich noch mit der Gleichgewichtstension beimischt, wie daß der Gasstrom die erforderliche Temperatur im Ofen annimmt.

Folgende Werte wurden gefunden, indem auf die eine Seite des Elektrolytplättchens dauernd mit Wasser gewaschener armer Wasserstoff, auf die andere Seite abwechselnd mit Wasser und mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.654 (gemessen bei 15°) gewaschener reiner Wasserstoff geleitet wurde. Der Gasstrom hatte auf beiden Seiten eine fast gleiche ziemlich beträchtliche Geschwindigkeit. Die Temperatur der beiden Waschflüssigkeiten betrug 22° C.

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	33	-0.024	
H ₂ SO ₄	60	+0.024	0.048
H ₂ O	29	-0.017	0.041
H ₂ SO ₄	35	+0.031	0.048
H ₂ O	35	-0.024	0.055
H ₂ SO ₄	21	+0.037	0.061
H ₂ O	29	-0.022	0.059
H ₂ SO ₄	20	+0.035	0.057
H ₂ O	33	-0.022	0.057

Als wesentliches Ergebnis der Versuchsreihe ist hervorzuheben, daß die Veränderung der Wasserdampftension in der Tat die Kraft erheblich ändert, und zwar dem Sinne nach entsprechend der

¹ Über die theoretische Bedeutung dieser Erscheinung sehe man die gleichzeitig erscheinende Arbeit von HABER und FOSTER in dieser Zeitschrift.

Theorie, denn mit steigendem Wasserdampfgehalt wird die Elektrode *ceteris paribus* sauerstoffähnlicher. Man kann überlegen, daß jedes indifferente Gas, welches dem Wasserstoff beigemischt wird, im selben Sinne wirkt, weil es bei konstantem Gesamtdruck von 1 Atm. den Partialdruck des Wasserstoffs erniedrigt. Der Unterschied aber, welchen die Beimischung oder Nichtbeimischung eines indifferenten Gases zum Wasserstoff ausmacht, beträgt bei den gewählten Mengen (20 mm H₂O-Tension und 1 mm H₂O-Tension) nach Theorie und Beobachtung noch nicht 1 Millivolt. Dieser Nachweis zusammen mit der Beobachtung, daß die Kraft bei Benützung von Wasser als Waschflüssigkeit unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, begründet die Folgerung, daß die früher mitgeteilten Kettenwerte tatsächlich der umkehrbaren Reaktion

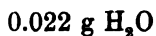


bei solchen Werten des Wasserdampfgehaltes entsprechen, wie sie sich aus der Wasserdampftension des als Waschflüssigkeit benutzten Wassers ergaben.

Zu prüfen war noch die Frage, ob der benützte rasche Gasstrom durch die verdünnte Schwefelsäure tatsächlich bis auf den theoretischen Betrag getrocknet wurde. Zu dem Ende wurden 25.43 l reinen Wasserstoffs in gleichem Tempo, wie bei der Messung selbst, durch dieselben Waschflaschen bei 21° geführt. Sodann passierten sie zwei mit Phosphorpentoxyd beschickte, zuvor gewogene Röhren, an die sich eine Chlorcalciumröhre und zum Schluß eine Gasuhr anschloß. Die Gewichtszunahme der Phosphorpentoxydröhren war:

Erstes Röhrrchen	Zweites Röhrrchen	In Summa
+ 0.0163 g	+ 0.0017 g	+ 0.018 g.

Theoretisch hätten jene 25.43 l entsprechend einer Wasserdampftension von 0.9 mm



an das Phosphorpentoxyd abgeben sollen. Der Wasserstoff verlief also des raschen Stromes ungeachtet die Schwefelsäure nicht feuchter als dem Gleichgewichte entsprach.

b) Versuche bei ca. 470° mit Gold.

Es erschien nun in erster Linie wichtig, diese Versuche mit einem anderen Elektrodenmaterial zu wiederholen. Alle Schwierig-

keiten der Groveschen Kette haben ihren Grund in der Unsicherheit, welche eine Oxydation des Platins mit sich bringt.

Zu diesem Zwecke wurden nunmehr statt der Platinelektroden solche von Gold benutzt. Die Anordnung war dieselbe. Doch wurde das Elektrolytrohr erst fertig geblasen und dann, nachdem es zuvor noch gut mit HNO_3 und NaOH gereinigt worden war, vergoldet. Zur Vergoldung diente eine schwach alkalische Goldchloridlösung, der eine sehr geringe Menge Glycerin zugefügt war. Diese schied binnen mehrerer Stunden einen spiegelnden Goldbelag an dem Plättchen und den benachbarten Wänden ab. Von den Wänden wurde der Goldbelag abgewischt, auf dem Plättchen bei etwa 550° festgebrannt, während zugleich Sauerstoff zur Entfernung der Glycerinreste eingeleitet wurde. Die Elektrodendrähte und Bürsten waren aus Feingold.

Es mag zunächst über einen Versuch berichtet werden, der lediglich den Einfluss wechselnder Wasserstoffkonzentration nachweisen sollte. Zu Beginn liefs man längere Zeit auf beide Seiten des Elektrodenplättchens Sauerstoff wirken. Dabei zeigte die eine Seite sich zunächst um 0.189 Volt positiver als die andere. Dieser Wert verkleinerte sich langsam beim Zuwarten auf 0.105 Volt. Die weitere Abnahme wurde nicht abgewartet, sondern auf die eine Seite nunmehr reiner Wasserstoff geleitet und mit den Messungen begonnen, nachdem die verschiedenen Gase $2\frac{1}{2}$ Stunden auf beide Seiten gewirkt hatten. Die in den zuvor angeführten Zahlen zum Ausdruck kommende allmähliche Ausgleichung der zufälligen Kraftdifferenz auf beiden Seiten des Plättchens, war, wie die folgende Tabelle lehrt, danach nahezu bis zu einem stationären Werte gediehen. Doch fand, wie die Werte der Tabelle lehren, noch immer eine ganz langsame weitere Nullpunktverschiebung statt. Die Kräfte wurden sämtlich bei 472° ermittelt. Die Gase wurden durch Wasser von 25° gewaschen, ehe sie in den Apparat traten.

Gasart	Temp. in $^\circ\text{C}$	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen 94 %igen O_2 in Volt	ΔE in Volt
H_2 rein	472	—	1.086	
H_2 verd.	472	7	0.999	0.087
H_2 rein	472	7	1.101	0.102
H_2 verd.	472	20	1.004	0.097
H_2 rein	472	12	1.107	0.103
H_2 verd.	472	12	1.007	0.100
H_2 rein	472	13	1.109	0.102

Die Analyse des verdünnten Wasserstoffs ergab:

$$4.15 \% \text{H}_2.$$

Die Kraft einer Konzentrationskette für:

$$\text{H}_2 \text{ konz.} - \text{H}_2 \text{ verd.}$$

berechnet sich zu

$$0.073 \log \frac{100}{4.15} = 0.101 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist vortrefflich. Das Mittel aus den sechs gefundenen Differenzen ist

$$0.0985 \text{ Volt.}$$

Berücksichtigt man nur die fünf letzten Werte, so beträgt es sogar genau mit der Berechnung übereinstimmend

$$0.101 \text{ Volt.}$$

Man kann aus den gemessenen Daten mit Hilfe der Kenntnis des Wertes für die Knallgaskette bei derselben Temperatur am Platin leicht berechnen, daß die Nullpunktabweichung des Apparates 0.074 Volt bei der ersten und 0.051 Volt bei der letzten Messung betrug. Die einleitend erwähnte Potentialdifferenz von anfangs 0.189 später 0.105 Volt war also, wie dies bei solchen hohen Nullpunktabweichungen stets zu geschehen pflegt, während des 52 Min. langen Versuches noch etwas weiter gefallen.

Der Einfluß einer Konzentrationsänderung des Sauerstoffs wurde in einem Versuche ermittelt, bei welchem zugleich die Kraft der Knallgaskette studiert wurde. Die nachfolgende Tabelle bringt diese Versuche, die in völlig analoger Weise, wie die früheren ausgeführt sind. Doch sei bemerkt, daß die in Betracht kommende Wasserdampftension des Waschwassers bei der ganzen Versuchsreihe 21 mm Hg betrug.

	Gasart		Einstellungszeit in Minuten	Temperatur in ° C	E.M.K. A gegen B in Volt	Δ E in Volt
	A	B				
1	H ₂ rein	O ₂ konz.	—	475	−1.146	
2	„	O ₂ verd.	28	475	−1.097	0.049
3	„	O ₂ konz.	20	475	−1.154	0.057
4	„	O ₂ verd.	32	477	−1.098	0.056
5	„	O ₂ konz.	18	477	−1.160	0.062
6	„	H ₂ rein	37	473	+0.008	1.168
7	„	O ₂ konz.	48	478	−1.156	1.164
8	„	H ₂ rein	18	480	+0.008	1.164

Aus den Werten 1 — 5 ergeben sich für die Kette:

O_2 konz. — O_2 verd.

folgende Werte als Differenzen:

0.049 Volt	Im Mittel der vier Bestimmungen
0.057 „	0.056 Volt.
0.056 „	Im Mittel der drei letzten
0.062 „	0.058 Volt.

Der konz. wie auch der verd. Sauerstoff war derselbe wie bei den entsprechenden Versuchen mit der Platinelektrode. Die erhaltene Kraft der Konzentrationskette stimmt befriedigend mit dem am Platin erhaltenen Werte. Der kleine Temperaturunterschied bedingt, daß die theoretische Kraft sich um den geringen Betrag von 1 Millivolt höher als beim Platin berechnet. Aus den Messungen 5—8 folgt für die Kraft der Kette wiederum aus den Differenzen:

— 1.160		1.168 Volt
	+ 0.008	1.164 „
— 1.156		1.164 „
	+ 0.008	

Das Mittel der drei Werte beträgt:

1.165 Volt.

Dieser Wert ist um 1 Millivolt höher als am Platin. Nach der Theorie könnte man den Goldwert um 2—3 Millivolt tiefer erwarten, da bei seiner Ermittlung die Temperatur sowie der Dampfdruck des Wassers, mit dem der Wasserstoff gewaschen wurde, um ein geringes gröfser war. Der Unterschied fällt aber in die Versuchsfehler.

Beide Elektrodenmaterialien liefern also untereinander und zugleich mit der thermodynamischen Theorie befriedigend übereinstimmende Werte.

Der Einfluß des Wasserdampfes liefs sich qualitativ auch an der Goldelektrode im Sinne der thermodynamischen Theorie bestätigen. Quantitativ genügten die durch verschiedene Wasserdampfkonzentration hervorgerufenen Änderungen der Kraft noch etwas schlechter wie beim Platin der Theorie. Die Beobachtungen ergäben, wenn man sie wie in früherer Weise darstellt:

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen O ₂ in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	19	1.138	
H ₂ SO ₄	36	1.162	0.027
H ₂ O	23	1.137	0.025
H ₂ SO ₄	11	1.163	0.026
H ₂ O	6	1.137	0.026

Die Schwefelsäure hatte dieselbe Konzentration wie früher beim Platinversuche. Ihre Temperatur wie die des Wassers war 20° C, so daß annähernd dieselbe Kraft wie beim Platin theoretisch zu gewärtigen war. Der Unterschied im Verhalten läßt sich aus der früher dargelegten Auffassung (S. 260) gut verstehen, wenn man beachtet, daß das Gold eine dichtere Decke auf dem Glase als das Platin bildete.

Es sei hier hervorgehoben, daß beim Übergang zu konz. H₂SO₄ sowohl hier als auch beim Platin stets Kräfte erreichbar waren, welche die mit H₂SO₄ vom spez. Gewichte 1.654 erhaltenen noch übertrafen, wie dies die Theorie erwarten läßt.

Versuche in der Nähe von 570° C.

a) Mit Platin.

Denselben Vergleich der Knallgaskette mit Thüringer Hartglas als Elektrolyt, Platin und Gold als Elektrodensubstanzen haben wir darnach bei einer Temperatur durchgeführt, welche ungefähr 100° höher lag.

Zur Erleichterung des Überblickes über die numerischen Werte soll wiederum eine kleine Tabelle theoretischer Werte in früherer Anordnung dienen. Bei den Platinversuchen betrug die Temperatur der Waschflüssigkeit 21.5° C, was einer Wasserdampftension von 19.07 mm Hg entspricht. Damit folgt für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0274.$$

Für die Goldversuche ist als Wert für die Wasserdampftension die Tension bei 24° C einzusetzen, was für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0321$$

als Quotienten ergibt.

Temp. in ° C	Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$.			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0321$.			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0274$.			$\frac{4.56 T}{2 F}$
	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	
560	1.034	1.029	1.031	1.156	1.151	1.153	1.162	1.157	1.159	0.082
570	1.031	1.026	1.028	1.155	1.150	1.152	1.161	1.157	1.158	0.083
580	1.028	1.023	1.025	1.153	1.148	1.150	1.159	1.154	1.156	0.084

Wie weit diese theoretischen Werte in Wirklichkeit bei den Messungen erreicht wurden, ist aus folgenden tabellarisch geordneten Versuchen zu ersehen. Es kommen zunächst die mit Platinelektroden ausgeführten Versuche.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. von A gegen B in Volt	
	A	B				
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	548	+0.012	
2	"	H ₂ verd.	43	560		—0.124
3	"	H ₂ rein	70	560	+0.011	
4	"	H ₂ verd.	11	560		—0.122
5	"	H ₂ rein	62	560	+0.011	
6	"	H ₂ verd.	31	560		—0.126
7	"	H ₂ rein	15	560	+0.011	
8	"	H ₂ verd.	12	560		—0.127
9	"	H ₂ rein	16	560	+0.011	
10	"	O ₂ konz.	66	560		—1.130
11	"	H ₂ rein	24	560	+0.013	
12	"	O ₂ konz.	55	560		—1.132
13	"	O ₂ verd.	23	560	—1.064	
14	"	O ₂ konz.	10	560		—1.133
15	"	O ₂ verd.	6	560	—1.064	
16	"	O ₂ konz.	12	560		—1.133

Aus den neun ersten Messungen folgt für die Konzentrationskette:

H₂ rein — H₂ verd.

1	H ₂ rein	+0.012		
2	H ₂ verd.		—0.124	0.136 Volt
3	H ₂ rein	+0.011		0.135
4	H ₂ verd.		—0.122	0.133
5	H ₂ rein	+0.011		0.133
6	H ₂ verd.		—0.126	0.137
7	H ₂ rein	+0.011		0.137
8	H ₂ verd.		—0.127	0.138
9	H ₂ rein	+0.011		0.138

Die Gasanalyse ergab:

$$2.1 \% \text{ H}_2.$$

Die Formel:

$$0.082 \log \frac{100}{2.1}$$

ergibt für die Kraft in genauer Übereinstimmung mit der Messung:

0.138 Volt.

Aus die Messungen 12—16 folgt für die Konzentrationskette:

O₂ konz. — O₂ verd.

—1.132		
	—1.064	0.068 Volt
—1.133		0.069
	—1.064	0.069
—1.133		0.069

Die Analyse des verdünnten Sauerstoffs ergab:

$$1.9 \%.$$

Die Berechnung nach der Formel

$$0.041 \log \frac{94}{1.9}$$

ergibt in genauer Übereinstimmung mit der Beobachtung

0.069 Volt.

Aus den Messungen 9—12 berechnet sich schliesslich die Kettenkraft:

+0.011		
	—1.130	1.141 Volt
+0.013		1.143
	—1.132	1.145

Das Mittel liegt mit

1.143 Volt

um rund 15 Millivolt unter den in der vorangeschickten Tabelle berechneten theoretischen Werten.

Der Einfluss des Wasserdampfgehaltes wurde hier nicht näher untersucht. Beobachtungen, welche später mitgeteilt werden, lehrten,

daß auch in diesem Temperaturgebiete dieselben Erscheinungen auftreten, wie in dem um 100° niedrigeren.

b) Versuche in der Nähe von 570° C mit Goldelektroden.

An der Goldelektrode waren die Ergebnisse eines größeren Versuches folgende. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie früher.

	Gasarten		Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. von A gegen B in Volt
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	—	572	−0.031
2	O ₂ konz.	„	90	577	+1.127
3	H ₂ rein	„	28	577	−0.022
4	O ₂ konz.	„	22	577	+1.127
5	H ₂ rein	„	45	578	−0.020
6	O ₂ konz.	„	17	576	+1.135
7	O ₂ verd.	„	116	580	+1.057
8	O ₂ konz.	„	19	580	+1.135
9	O ₂ verd.	„	17	574	+1.062
10	O ₂ konz.	„	21	580	+1.134
11	O ₂ verd.	„	37	580	+1.066
12	O ₂ konz.	„	15	578	+1.149
13	H ₂ rein	H ₂ rein	80	569	+0.003
14	„	H ₂ verd.	18	570	−0.112
15	„	H ₂ rein	7	570	+0.003
16	„	H ₂ verd.	7	578	−0.112
17	„	H ₂ rein	9	572	+0.005
18	„	H ₂ verd.	8	572	−0.113
19	„	H ₂ rein	7	572	+0.003

Die Messungen 1—6 sowie 12 und 13 ergeben folgende Werte in Volt für die Kraft der Knallgaskette als Differenzen aufeinanderfolgender Messungen:

1	−0.031		1.158 Volt
2		+1.127	1.149
3	−0.022		1.149
4		+1.127	1.147
5	−0.020		1.155
6		+1.135	
12	+1.149		1.146
13		+0.003	

Das Mittel sämtlicher sechs Werte ist:

1.151 Volt.

Der Wert paßt gut in die Reihe der theoretischen Werte hinein, die vorher mitgeteilt wurden. Er ist ein wenig höher als die am Platin ermittelte Kraft. Doch ist der Unterschied so klein, daß man wohl dazu berechtigt ist, von einer Übereinstimmung beider zu sprechen.

Die Messungen 6—12 ergeben für die Konzentrationskette



wiederum als Differenzen aufeinanderfolgender Beobachtungen:

6		+1.135	
7	+1.057		0.078 Volt
8		+1.135	0.078
9	+1.062		0.078
10		+1.134	0.072
11	+1.066		0.068
12		+1.149	0.083

Das Mittel aller sechs Werte ist:

0.075 Volt.

Der konzentrierte und verdünnte Sauerstoff hatten dieselbe Zusammensetzung wie bei den bei tieferer Temperatur ausgeführten Versuchen. Es berechnet sich daher:

$$0.042 \log \frac{94}{1.81} = 0.072 \text{ Volt.}$$

Schließlich ergaben die sieben letzten Messungen für die Konzentrationskette:



13	+0.003		0.115 Volt
14		-0.112	0.115
15	+0.003		0.115
16		-0.112	0.117
17	+0.005		0.118
18		-0.113	0.116
19	+0.003		

Der verdünnte Wasserstoff war dasselbe Gas, das zu dem bei niedriger Temperatur mit der Goldelektrode ausgeführten Versuche gedient hatte, der zeitlich dem hier beschriebenen voranging. Der Gehalt an H_2 betrug 4.15 %.

Die Theorie ergibt also für die Konzentrationskette:

$$0.083 \log \frac{100}{4.15} = 0.115 \text{ Volt,}$$

während die Beobachtung im Mittel der sechs Messungen

0.116 Volt

ergibt.

In einem weiteren Versuche wurde schließlich der Einfluss des Wasserdampfes untersucht. Das Ergebnis war in früherer Weise dargestellt das folgende:

Wasch- flüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen H ₂ in Volt	ΔE in Volt
H ₂ O	—	561	+0.022	0.021
H ₂ SO ₄	50	558	+0.001	0.017
H ₂ O	77	542	+0.018	0.017
H ₂ SO ₄	20	550	+0.001	0.019
H ₂ O	18	553	+0.020	0.020
H ₂ SO ₄	24	562	±0.000	0.019
H ₂ O	14	564	+0.019	

Die benutzte Schwefelsäure war hier verdünnter als bei den früheren Versuchen. Sie hatte bei 15° ein spez. Gew. von 1.490, entsprechend 58.8% H₂SO₄. Die Temperatur, welche sie beim Durchgang des Gases besaß, war 24°. Ebenso warm war das im Vergleich dazu benutzte Wasser. Die Tensionen stehen nahezu im Verhältnis 1:5. Der theoretische Unterschied für beide Tensionen berechnet sich bei 560° C zu

$$0.082 \log 5 = 0.057 \text{ Volt.}$$

Die Einwirkung der verschiedenen Wasserdampftension entsprach dem Vorzeichen und der Richtung nach der Theorie, blieb aber numerisch hinter dem theoretischen Werte hier wie früher zurück.

Versuche in der Nähe von 330° C.

Ursprünglich bestand die Absicht, diese Vergleichsbeobachtungen noch auf eine dritte Temperatur zu erstrecken, nämlich auf ungefähr 330°. Versuche mit der Platinelektrode ergaben jedoch, daß sich bei dieser tiefen Temperatur die Kräfte nur sehr schwer genau einstellen, was eine gewisse Unsicherheit im Gefolge hat. Aus diesem

Grunde wurden die Versuche nicht auf die Goldelektrode ausgedehnt. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß auch in diesem Temperaturgebiete die beobachteten Werte der Theorie immerhin noch gut entsprechen.

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse des ersten Versuches zusammen.

	Gasart		Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. von A gegen B in Volt
	A	B			
1	H ₂ rein	H ₂ rein	320	61	0.042
2	H ₂ verd.	"	330	13	0.129
3	H ₂ rein	"	330	16	0.043
4	H ₂ verd.	"	330	8	0.122
5	H ₂ rein	"	330	22	0.040
6	H ₂ verd.	"	330	13	0.120
7	H ₂ rein	"	330	20	0.037
8	O ₂ rein	"	330	154	1.180

Aus diesen Daten berechnet sich, wenn wir die Differenzen bilden, für die Kraft der Konzentrationskette:

H₂ konz. — H₂ verd.

0.042		0.087 Volt
	0.129	0.086
0.043		0.079
	0.122	0.082
0.040		0.080
	0.120	0.088
0.037		

Das Mittel beträgt:

0.083 Volt.

Nach der Theorie entspricht dieser Kraft ein Wasserstoffgehalt x , der gegeben ist durch

$$0.083 = 0.059 \log \frac{100}{x}$$

$$x = 3.92 \%$$

Die Gasanalyse ergab:

$$3.5 \%$$

Bei einem anschließenden Versuche wurden für den Einfluß der Sauerstoffkonzentration und die Kettenkraft folgende Daten bei 340° ermittelt:

	Gasart		Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. A gegen B in Volt
	A	B		
1	O ₂ konz.	H ₂ rein	—	1.155
2	O ₂ verd.	„	23	1.115
3	O ₂ konz.	„	19	1.153
4	O ₂ verd.	„	32	1.108
5	O ₂ konz.	„	24	1.156
6	H ₂ rein	„	33	—0.016
7	Luft	„	600	1.119
8	O ₂ konz.	„	41	1.138
9	H ₂ rein	„	65	—0.025

Die Messungen 1—5 ergaben für die Sauerstoffkonzentrationskette:

1.155		
	1.115	0.040 Volt
1.153		0.038
	1.108	0.045
1.156		0.048

Das Mittel aus dieser Versuchsreihe ist:

0.0428 Volt.

Berechnet man aus dem Sauerstoffgehalte von

94 % O₂ bzw. 1.81 % O₂,

die theoretische Kraft nach

$$0.030 \log \frac{94}{1.81}$$

so findet man, daß deren Wert

0.0515 Volt

betragen müßte. Hier kommt die Einstellungsschwierigkeit, die bei der niedrigen Versuchstemperatur besteht, deutlich zum Ausdruck.

Eine genauere Übereinstimmung mit der Theorie findet sich bei der Sauerstoffkonzentrationskette, welche durch die Werte 7 und 8 gegeben ist. Hier, wo der verdünnte Sauerstoff immerhin noch 21 % O₂ enthält, ist die gefundene Kraft (Differenz 8 — 7)

0.019 Volt,

während die Theorie für diese Temperatur bei Luft gegen 94 %igen Sauerstoff den Wert

0.0196 Volt

verlangt.

Für die Kraft der Knallgaskette ergaben die Daten:

5	+1.156		1.172 Volt
6		-0.016	
8	+1.188		1.163
9		-0.025	

Das Paar 6 und 7 oder 6 und 8 zu benutzen geht nicht an, da die zehnstündige Einstellungszeit bei 7 eine Wanderung des Nullpunktes des Elektrolytplättchens wahrscheinlich macht, was auch tatsächlich in der Differenz der Werte 6 und 9 augenscheinlich zum Ausdruck kommt. Aus den Zahlen des vorhergehenden Versuches ergibt sich ferner mit Hilfe der Messungen, die dort Nummer 7 und 8 tragen, für die Knallgaskette

$$\begin{aligned} &+ 1.130 \\ &- 0.037 > 1.167 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Die Messungen sind mit Waschwasser von 22° bis 23° gemacht, so daß die Wasserdampfension der Versuchsgase 20.3 mm betrug. Für Sauerstoff von 94 % und reinen H₂ berechnet sich bei der genannten Dampfension die Kraft der Kette bei den maßgeblichen Temperaturen von 330° und 340° C.

Temp. in °C	Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1.$			Für $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.0287.$			$\frac{4.56 T}{2 F}$
	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	
330	1.098	1.095	1.097	1.187	1.184	1.186	0.059
340	1.095	1.091	1.093	1.184	1.180	1.182	0.060

Die berechneten Kettenwerte liegen mit
1.167 Volt

nicht erheblich tiefer. Die Möglichkeit, auch bei dieser tiefen Temperatur bessere Einstellungen und damit auch genauere Werte zu erhalten, erscheint, wenn man andere Gläser und vielleicht auch andere Elektrodenmaterialien gebraucht, nicht ausgeschlossen.

Weitere Versuche mit Glas als Elektrolyt.

Den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Messungen mit Glas als Elektrolyt gingen zahlreiche Vorversuche voraus, welche der Er-

mittlung einer zweckmäßigen Versuchsanordnung und der Feststellung gewidmet waren, unter welchen Bedingungen am besten reproduzierbare Werte erhalten werden.

Zwei eigentümliche Tatsachen traten bei diesen Messungen besonders hervor:

1. Dafs die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs die Kraft sehr stark beeinflusst und zwar in dem Sinne, dafs mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit die Sauerstoffelektrode wasserstoffähnlicher erscheint.

2. Dafs die abwechselnde Vorbehandlung beider Elektroden bzw. Glasseiten mit oxydierendem und reduzierendem Gase unerläßlich ist, wenn man die Nullpunktabweichung einigermaßen schnell auf kleine und stationäre Werte bringen will.

Eine nähere Mitteilung dieser informatorischen Beobachtungen erscheint um so mehr entbehrlich, als überall Zahlen erhalten wurden, die im wesentlichen mit den mitgeteilten übereinstimmen. Wer sich der Mühe unterzieht, diese Beobachtungen zu wiederholen, wird sich leicht überzeugen, dafs nichts einfacher ist, als Zahlen zu erhalten, welche mit einiger Annäherung der Theorie entsprechen. Dagegen gelingt es nicht ohne Übung und Geduld, Meßreihen zu erhalten, welche von Einstellungsunregelmäßigkeiten soweit frei sind wie diejenigen, die hier zuvor mitgeteilt wurden. Berechnet man vor dem Versuch nach der Theorie, welche numerischen Werte zu erwarten sind, so erleichtert man sich die Gewinnung guter Reihen sehr, da man herausfallende Werte sofort entdeckt und der Ursache ihrer Abweichung nachgehen kann, aber man unterliegt leicht einer unbewussten Verführung, die Einstellung für konstant anzusprechen, wenn sie den berechneten Wert gerade erreicht hat. Wir haben dieses Verfahren deshalb grundsätzlich vermieden.

Von den zahlreichen weiteren Beobachtungen, die wir angestellt haben, seien nur zwei Reihen hier besonders hervorgehoben.

Die eine lehrt, dafs man sich anderer Glasarten bedienen kann, ohne andere Kräfte zu erhalten.

Die andere zeigt deutlich, dafs der Einfluß einer vermehrten Wasserdampftension, wie er bei Benutzung heißen Wassers als Waschflüssigkeit zur Geltung kommt, ebenfalls im Sinne der Theorie sich äußert.

Der erste Versuch wurde mit der von HABER und MOSER bei ihrer Untersuchung des Generatorgaselementes benutzten Anordnung gemacht, bei welcher ein beiderseitig am Boden platinirtes Reagenz-

glas aus leicht schmelzbarem Thüringer Glase den Elektrolyten abgab. Als Heizflüssigkeit diente siedender Schwefel. Die Kraft wurde wie bei HABER und MOSER in ruhendem Zustande der Gase gemessen. Eine unangenehme Störung, zu welcher der Apparat, dessen oberer Teil auf gewöhnlicher Temperatur sich befand, leicht Anlaß gab, nämlich die Kondensation von Wasserdampf an den Wänden oben, der dann bei ruhendem Gase abwärts diffundierte und die Wasserdampftension steigerte, wurde dadurch vermieden, daß der Kohlensäurestrom, welcher zwischen der abwechselnden Wasserstoff- und Sauerstoffbeschickung durch das Elektrolytrohr geleitet wurde, mit konzentriertem H_2SO_4 getrocknet und einige Minuten in starkem Gange gehalten wurde.

Die Messung ergab folgende Werte gegen Luft, die sich stets auf der Außenseite des Elektrolytglasas befand:

	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ rein	27	-1.175	1.208
2	O ₂ konz.	68	+0.033	1.198
3	H ₂ rein	57	-1.165	1.205
4	O ₂ konz.	32	+0.040	1.205
5	H ₂ rein	57	-1.165	0.091
6	H ₂ verd.	41	-1.074	0.091
7	H ₂ rein	47	-1.165	0.095
8	H ₂ verd.	64	-1.070	[1.120]
9	O ₂ rein	94	+0.050	1.203
10	H ₂ rein	25	-1.153	0.079
11	H ₂ verd.	105	-1.074	0.087
12	H ₂ rein	45	-1.161	

Die Werte dieser zwölf Messungen entsprechen der Theorie ziemlich genau und liefern im Mittel

für die Knallgaskette 1.204 Volt,

für die Wasserstoffkonzentrationskette

0.089 Volt.

Auch der in eckige Klammer gesetzte Wert für die sonst nicht auftretende Kraft

H₂ verd. — O₂ konz.

ordnet sich gut ein.

Das Wasser, mit welchem der Wasserstoff gewaschen wurde, besaß 18°C und folglich 15.4 mm Tension. Der an diesem Tage besonders hohe barometrische Druck betrug 772 mm. Die Kraft der Knallgaskette für einen Wasserstoff, der eine Wasserdampftension von 15.4 mm besitzt und für den verwendeten 95 %igen Sauerstoff berechnet sich bei 440° zu:

E_1	E_2	E_3
1.202	1.197	1.199.

Der verdünnte Wasserstoff enthielt nach der Analyse:

$$0.46 \% \text{ H}_2.$$

Berechnet man seinen Gehalt nach der thermodynamischen Formel aus der gemessenen Kraft der Konzentrationskette, so findet man

$$0.57 \% \text{ H}_2,$$

was kaum die Fehlergrenze der gasanalytischen Bestimmung übersteigt.

Beide Ergebnisse besitzen zwar ihrer Natur als Vorversuche gemäß nicht die volle erreichbare Genauigkeit, lassen aber doch deutlich erkennen, daß mit weichem Glase dieselben Werte, wie mit hartem zu gewinnen sind.

Von dem weichen Glase wurde lediglich abgegangen wegen der Befürchtung, es möchte durch Wasserdampf zu stark angegriffen werden und dann den Einfluß wechselnder Wasserdampftension nicht befriedigend anzeigen. Vor dem Übergang zum Thüringer Hartglas wurde eben aus diesem Grunde das Thermometerglas 59/III von Schott und Genossen in Jena benutzt.¹ Lediglich Platinierungsschwierigkeiten boten den Anlaß, von diesem durch seinen hohen Natrongehalt gut leitenden, durch seinen geringen Ausdehnungskoeffizienten, hohen Schmelzpunkt und bedeutende Wasserdampfbeständigkeit ausgezeichneten Borosilikat-Glas Abstand zu nehmen und auf das leichter platinierbare „Thüringer Hartglas“ überzugehen. Denn ein möglichst dünner gut haftender Platinbelag ist für den Erfolg der Versuche ganz besonders ausschlaggebend.

Von den mit dem Glase 59/III ausgeführten Versuchen mag daher nur einer berichtet werden, bei dem es ganz besonders auf die Wasserbeständigkeit des Glases ankam. Fig. 2 wird die Versuchsanordnung verdeutlichen.

¹ Wir sind dieser Firma großen Dank für die Freundlichkeit schuldig mit der sie uns verschiedene Arten von Glasrohren zur Verfügung stellte.

Durch die in einem Thermostaten auf 71° erhitze Waschflasche *A* trat der Wasserstoffstrom mittels eines verkitteten Schliffes in das Elektrolytrohr *B*, das er durch das Röhrchen *C* verlief. Andererseits konnte Wasserstoff von *D* aus eingeleitet werden, wo er zuvor eine Waschflasche mit Wasser von 19° passierte. Er entwich dann bei *E*. Die Elektrolytstelle, welche beiderseitig plati-

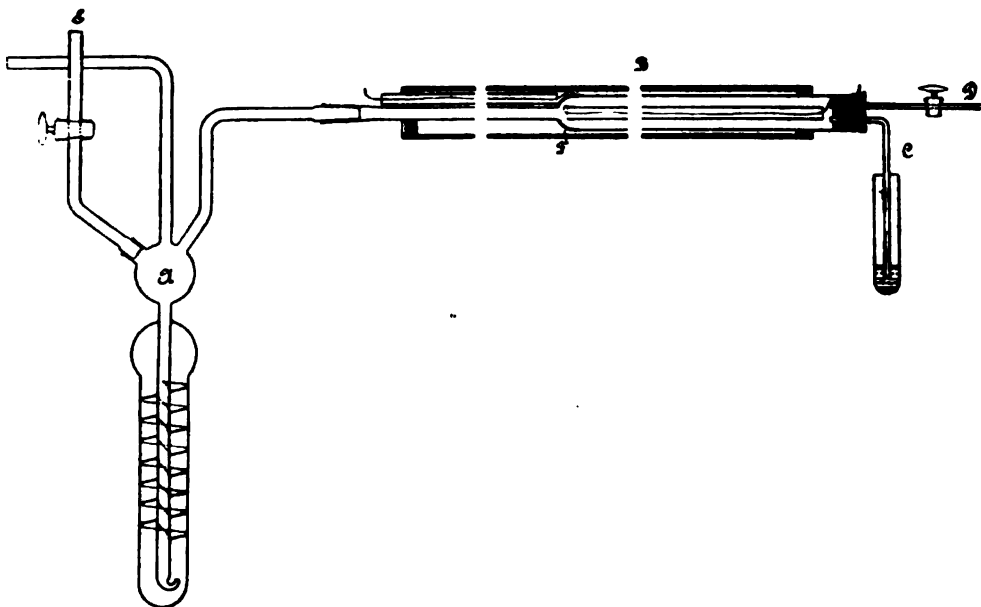


Fig. 2.

niert war, befand sich bei *F*. Von ihr führte ein Platindraht, der in einer Porzellankapillare ruhte, nach links ab, während der andere, innere Kontaktdraht durch eine dicke unten mit Platindraht umwickelte schwere Porzellankapillare nach rechts abführte. Das Elektrolytrohr ruhte in einem weiten Porzellanrohr, das seinerseits in einem elektrischen Horizontalofen, wie ihn die Firma Heräus in den Handel bringt, erhitzt wurde.

Folgende Werte wurden gegen Luft als Vergleichselektrode bei 518° C beobachtet. Die Werte wurden bei langsamem Gasstrom ermittelt. Aus den Daten ist zu ersehen, daß die Kraft der Kette mit der Steigerung der Wasserdampfension im Sinne der Theorie abnimmt und zwar im Mittel der Beobachtungen um

0.055 Volt.

	Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	O ₂ (aqua 19°)	134	—0.079	1.196
2	H ₂ (aqua 19°)	25	—1.275	0.048
3	H ₂ (aqua 71°)	19	—1.227	0.059
4	H ₂ (aqua 19°)	30	—1.286	0.045
5	H ₂ (aqua 71°)	12	—1.241	0.048
6	H ₂ (aqua 19°)	18	—1.289	
7	H ₂ (aqua 18.5°)	560	—1.266	0.071
8	H ₂ (aqua 72°)	37	—1.195	0.051
9	H ₂ (aqua 19.5°)	65	—1.246	0.060
10	H ₂ (aqua 73°)	27	—1.186	

Bei rascherem Gasstrome waren die Kraftunterschiede bei hohem und niedrigem Wasserdampfgehalte gröfser, aber bei Benutzung des 71° C warmen Waschwassers so unruhig in der Einstellung, dafs eine genaue Messung mittels Kapillarelektrometers völlig ausgeschlossen war.

Die theoretische Kraft berechnet sich als Summe zweier Glieder zu

$$E = 0.078 \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} [71^\circ]}{p_{\text{H}_2\text{O}} [19^\circ]} - 0.078 \log \frac{p'_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}} = 0.104 \text{ Volt,}$$

wo p'_{H_2} gleich einer Atmosphäre abzüglich dem Dampfdrucke des Wassers von 71° ist. Eine weitere Annäherung an den theoretischen Wert konnte nicht erreicht werden, da, wie bereits ausgeführt, nur bei sehr langsamem Strome zu messen war und sich dabei leicht Wasser im Rohre niederschlug, wodurch die Wasserdampfension des bei 71° gesättigten Gases vermindert wurde, während andererseits bei umgekehrtem Leiten des wasserdampfarmen Wasserstoffs der Dampfgehalt durch Aufnahme in der Nähe der Eintrittsstelle kondensierten Wassers über die Tension von 19° hinaus erhöht wurde.

Versuche mit Porzellan als Elektrolyten.

Um die Messungen auf ein größeres Temperaturgebiet auszudehnen und zugleich einen anderen Elektrolyten zu benutzen, wurden weitere Versuche an Porzellan vorgenommen. Da unglasiertes Porzellan nicht gasdicht ist, so wurden auf beiden

Seiten glasierte Porzellanröhren verwandt. Als Elektrodenmaterial diente vornehmlich Platin. Der Schmelzpunkt der Glasur begrenzt das zugängliche Temperaturbereich nach oben hin auf etwa 1100° C. Auf der anderen Seite zieht das mit fallender Temperatur abnehmende Leitvermögen des Porzellans bei etwa 600° eine untere Grenze. Die wesentliche Schwierigkeit, welche Beobachtungen mit Porzellan bieten, liegt darin begründet, daß eine Platinhaut, die man aufbringt, allmählich in die Glasur völlig einschlüpft, wenn das Rohr längere Zeit auf hoher Temperatur erhalten wird. Solange der Platinbelag nur auf der Oberfläche der Glasur haftet, nimmt er beim Wechsel der Gasarten leicht die wechselnde Beladung an. Sobald sich das Elektrodenmaterial aber in die Glasur hineingezogen hat, verlangt jede Veränderung der Beladung lange Zeit, weil die Gase die in die Tiefe der Glasurschicht gedrungenen Metallpartikeln nur langsam erreichen. Porzellanrohre werden infolgedessen verhältnismäßig rasch für weitere Messungen unbrauchbar. Am Glase tritt dieser Übelstand nicht ein. Während man also sicher ist, daß an einer einmal entsprechend hergerichteten Glaselektrode auch die längste Messreihe gut zu Ende geführt werden kann, muß an einer Porzellanelektrode unter Umständen auf die Fortsetzung der Beobachtungen verzichtet werden, weil die Einstellung durch das Hineinschlüpfen der Metallbelegung in die Glasur sich unerträglich verlangsamt. Unter diesen Umständen ist es von großer Wichtigkeit, ob ein frisch hergerichtetes Porzellanrohr gar keine oder eine kleine Nullpunktabweichung zeigt, oder ob eine große Nullpunktabweichung vorhanden ist, die erst langsam beim Erhitzen verschwindet. In dem letzten Falle geht gerade diejenige Zeit für die Messung verloren, während deren das Elektrodenmetall noch nicht tief in die Glasur eingedrungen ist. Um die Nullpunktabweichungen, deren Einfluss hier also besonders störend empfunden wurde, zum raschen Verschwinden zu bringen, wurde versucht, durch einen äußeren Strom vor Beginn der Messung den Porzellanelektrolyten zu polarisieren. Die durch die Polarisation hervorgebrachte Gegenkraft klang aber nach Unterbrechung des Polarisationsstromes rasch ab und nach ihrem Abklingen zeigte sich wieder mit geringer Veränderung die frühere Nullpunktabweichung. Zweckmäßiger erwies es sich, die beiden Belegungen des Porzellanrohres kurz zu schließen. Jedoch auch in diesem Falle verschwand eine etwa vorhandene Nullpunktabweichung nur sehr langsam. Diese Verhältnisse haben es

mit sich gebracht, daß die Versuche mit Porzellan bisher nicht zu einem endgültigen Abschlusse geführt wurden. Immerhin ergänzen sie die am Glase ausgeführten Versuche recht gut. Die Messungen am Porzellan sind mit zwei verschiedenen Versuchsanordnungen vorgenommen worden, von denen die eine

als die horizontale, die andere als die vertikale künftig bezeichnet wird.

Die horizontale Anordnung besteht im wesentlichen aus drei ineinandergeschobenen Porzellanröhren. Zwischen der äußersten und der mittleren Röhre strömt dauernd in langsamem Gange Luft. Zwischen dem mittleren und inneren Rohre wurden die Versuchsgase hindurchgeleitet. Durch die innerste kapillare Röhre war das Thermopaar hindurchgezogen. Das mittlere Rohr diente als Elektrolytrohr. Sein Mittelstück wurde auf 10 cm Länge innen und außen platinirt. Das ganze Rohrsystem war durch einen Heräusschen Horizontalofen hindurchgezogen und zwar so, daß eine isolierende Luftschicht das mit Platinfolie bewickelte Heizrohr des Heräusschen Ofens überall von dem äußersten der drei Rohre schied, um die sonst bei 1000° bereits sehr unangenehm bemerkbar werden den vagabundierenden Ströme auszuschließen.¹

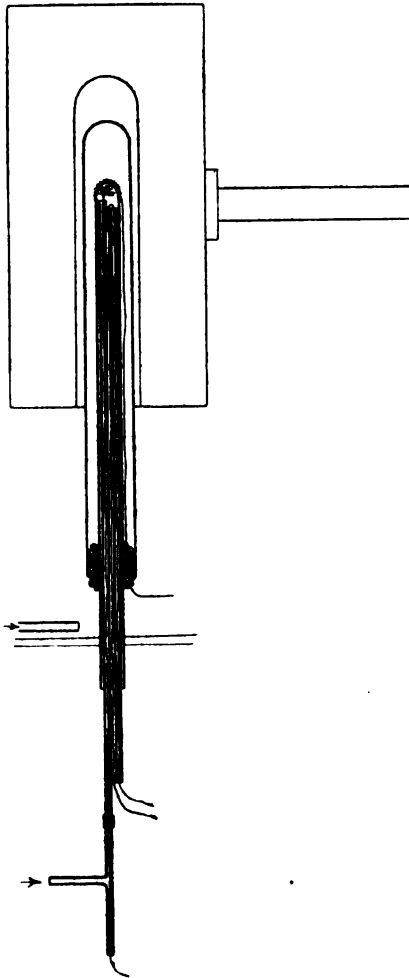


Fig. 3.

¹ Es ist unverkennbar, daß die von F. HABER vor 10 Jahren in die Laboratoriumspraxis eingeführten Platin-Rohröfen (Habilitationsschrift, München 1906, Seite 45) in dieser Hinsicht viele Vorteile bieten, da sie mit niedriger Spannung arbeiten. Betreibt man sie nach dem sehr einleuchtenden Vorschlag

Die vertikale Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Man erkennt darin einen der von W. C. Heräus in den Verkehr gebrachten Ofen zum Anlassen von Stählen, den die Firma W. C. Heräus in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte. Der Ofen selbst ist mit der Mündung nach abwärts aufgehängt. Darin befinden sich zwei von unten eingeschobene und mit Klammern am unteren, herausragenden, kalten Teil festgehaltene Porzellanrohre mit halbkugelförmigem Boden, von denen das innere, am Boden innen und außen platinert, als Elektrolyt wirkt. In ihm steckt ein Bündel von drei Porzellankapillaren, von denen zwei die beiden Drähte eines Thermoelementes aufnehmen, während die dritte den Elektrodendraht mit der daran befindlichen Kontaktbürste trägt. Dieses dritte Kapillarrohr ist an seinem unteren Ende mit einem T-Stück verbunden, durch dessen abwärtsgerichtete Öffnung der Elektrodendraht, mit Paraffin vergossen, ins freie tritt, während durch das horizontale Ansatzrohr wechselnde Gase den Elektroden zugeführt werden. Die beiden oben halbkugelförmig geschlossenen Rohre sind nach unten offen. Eine Vermischung der Gase mit der atmosphärischen Luft, welche auf der Innenseite des Elektrolytrohres durch den mangelnden Verschluss befürchtet werden könnte, tritt nicht ein, da alle benutzten Gase mit Ausnahme des reinen Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Luft sind und bei der hohen Versuchstemperatur deshalb einschließlic des reinen Sauerstoffs in die darunter liegende kalte Luft nicht hinabzufallen vermögen. Die langsame Vermischung aber, welche durch die Diffusion herbeigeführt wird, wird in ihrer Wirkung mehr als überwogen durch die der Diffusion entgegengerichtete Bewegung der Gasmasse. Um andererseits zu verhüten, daß der langsam aus dem inneren Rohre austretende Gasstrom im äußeren Rohre aufsteigt, das dauernd als Lufterlektrode dienen soll, wurde eine Asbestscheibe in horizontaler Lage auf das innere Rohr aufgeschoben und dauernd über dieselbe hinweg gleichfalls in horizontaler Richtung ein Luftstrom geblasen. Auf der Außenseite des Elektrolytrohres bewirkt ein um die platinerte Fläche des Rohres gewundener Platindraht den Kontakt. Der ringförmige Raum zwischen dem äußeren Rohr und dem platinerten Elektrolytrohr ist am unteren Ende mit Asbest verstopft, wie die Figur zeigt.

von NERNST und WARTENBERG (l. c.) mit Wechselstrom, so wird man voraussichtlich von den Störungen ganz frei, welche die vagabundierenden Ströme bringen. Es wäre erwünscht, wenn solche Öfen in den Verkehr kämen.

Es sei zunächst ein Versuch angeführt, der mit der horizontalen Anordnung in der Nähe von 800° ausgeführt wurde.

Gasart Waschflüssigkeit	Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
H ₂ rein (H ₂ SO ₄ konz.)	795	236	-1.167	0.074
H ₂ rein (H ₂ O)	800	11	-1.098	1.097
O ₂ konz. (H ₂ O)	805	800	+0.004	1.088
H ₂ rein (H ₂ O)	807	167	-1.084	

Man erkennt aus der Messung erstlich qualitativ den Einfluß der Trocknung, der sich im Sinne der Theorie geltend macht. Sodann tritt sehr deutlich die früher erwähnte Langsamkeit der Beladung bei länger benützten Rohren hervor. Die Temperatur des Waschwassers betrug 21.5° C, der benutzte Sauerstoff hatte 94 % O₂ und 6 % N₂.

Daraus berechnet sich das Verhältnis:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.027.$$

Andererseits ersieht man aus der Tabelle für die Kraft der Kette (S. 249), daß die E. M. K. bei 803° beträgt für:

$$E_1 = 0.964 \quad E_2 = 0.960 \quad E_3 = 0.958 \text{ Volt,}$$

wenn der Quotient

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1$$

ist.

Für den Wert 0.027 dieses Koeffizienten folgt damit

$$\begin{array}{ccc} E_1 & E_2 & E_3 \\ 1.130 & 1.126 & 1.124 \text{ Volt,} \end{array}$$

wovon die in der eben mitgeteilten Meßreihe beobachteten Werte 1.097 und 1.088 Volt

nicht weit abweichen.

Bei fast derselben Temperatur mit der vertikalen Anordnung angestellte Versuche seien in folgender Tabelle zusammengefaßt:

O ₂ -Gehalt des Gases in %	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
20.9	92	786	-0.012	0.037
93.7	76	786	+0.025	0.102
1.2	53	792	-0.077	0.099
93.7	19	790	+0.022	0.101
1.2	58	776	-0.079	0.101
93.7	26	786	+0.022	0.083
20.9	46	789	-0.011	

Im Mittel wurden gefunden für die Konzentrationskette:

$$93.7\% \text{ O}_2 - 1.2\% \text{ O}_2$$

$$0.101 \text{ Volt.}$$

Für die Konzentrationskette:

$$20.9\% \text{ O}_2 - 93.7\% \text{ O}_2$$

$$0.035 \text{ Volt.}$$

Die theoretische Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\Delta E = 0.0522 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}}$$

entsprechend einer mittleren Temperatur von 785° und liefert:

$$0.099 \text{ bzw. } 0.034 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten ist eine vortreffliche, wenn man bedenkt, daß bei einem Sauerstoffgehalte von 1.2% die Fehler der Gasanalyse für die Berechnung der Kraft recht stark ins Gewicht fallen. Zur Erläuterung sei angeführt, daß bei einem Werte von 1.1% O₂ die elektromotorische Kraft sich auf 0.101 Volt berechnet.

Eine dritte Gruppe von Messungen diente der Bestimmung der Wasserstoffkonzentrationskette:

Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungszeit in Minuten	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
H ₂ rein (H ₂ SO ₄)	57	805	1.146	0.063
H ₂ rein (H ₂ O)	32	805	1.083	0.211
H ₂ verd. (H ₂ O)	61	805	0.872	0.208
H ₂ rein (H ₂ O)	55	805	1.080	0.212
H ₂ verd. (H ₂ O)	45	805	0.868	0.207
H ₂ rein (H ₂ O)	18	805	1.075	0.198
H ₂ verd. (H ₂ O)	25	805	0.877	0.844
Luft	80	805	0.038	

Zwei Analysen des verdünnten Wasserstoffs ergaben:

1.0 % und 1.1 % H_2 .

Damit berechnet sich die Kraft für die Versuchstemperatur von 805° C zu

0.212 bez. 0.208 Volt,

während die Messungen

0.207 Volt

liefern.

Die beiden ersten in der Tabelle angegebenen Messungen bestätigen, daß der Einfluss der Trocknung im Sinne der Theorie liegt. Die beiden letzten ergeben für die Kette:

Luft — H_2

0.844 Volt.

Die Theorie ergibt für 807° die Werte für die Kette (in Volt):

1.1 % H_2 — 20.9 % O_2

E_1	E_2	E_3
0.875	0.871	0.869

wenn

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{0.0319}{0.0105 \cdot 0.20^{1/2}} = 6.778$$

ist.

Dieser Wert für den Quotienten folgt aus der Temperatur des zum Waschen der Gase benutzten Wassers von 25.5° C, was einem Partialdrucke von 0.0319 Atm. entspricht, dem Sauerstoffpartialdrucke der Luft von 0.20 Atm. und dem des verdünnten Wasserstoffs von 0.0105 Atm.

Den in den mitgeteilten Messungen schon mehrfach zum Ausdruck gelangten Einfluss der Trocknung erläutert folgende, mit der vertikalen Anordnung ausgeführte Beobachtungsreihe noch genauer.

	Gasart Waschflüssigkeit	Einstellungs- zeit in Min.	Temp. in ° C	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H_2 (H_2SO_4 konz.)	—	805	1.207	
2	H_2 (H_2SO_4 verd.)	12	805	1.177	0.030
3	H_2 (aqua)	8	805	1.092	0.085
4	H_2 (H_2SO_4 verd.)	30	805	1.176	0.084
5	H_2 (aqua)	100	805	1.063	0.113
6	H_2 (H_2SO_4 verd.)	—	805	1.195	0.132
7	H_2 (aqua)	53	805	1.058	0.137
8	Luft	167	805	0.000	1.058

Die Temperatur der Waschflüssigkeit betrug 23°C , das spez. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure war bei 18° 1.730 entsprechend 80.4% H_2SO_4 .

Die höchste Kraftänderung beim Übergang von Wasser zu verdünnter H_2SO_4 oder umgekehrt betrug

0.137 Volt.

Bei der Temperatur von 803° entspricht dies:

$$0.137 = 0.106 \cdot \log \frac{21}{x},$$

$x = 1.07$ mm Wasserdampftension.

Die Dampftension über 80.2% iger Schwefelsäure ist aber jedenfalls kleiner. Also auch beim Porzellan wurde hinsichtlich des Einflusses der Wasserdampftension wie beim Glase eine quantitative Bestätigung der Theorie nicht erreicht und zwar wohl aus den gleichen Gründen, die beim Glase des nähern besprochen wurden.

Der Schlufswert der Mefsreihe erlaubt wieder ein Urteil über die Kraft der Kette selbst.

Der Quotient

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

hat hier, wo Wasserdampf von 23°C , feuchte Luft und reiner feuchter Wasserstoff in Betracht kommen, den Wert

0.0638.

Die Theorie liefert demnach für die Kraft der Kette in Volt:

$$\begin{array}{ccc} E_1 & E_2 & E_3 \\ 1.091 & 1.087 & 1.085, \end{array}$$

während die Beobachtung

1.058 Volt

ergibt.

Es wurde weiterhin mit platinirtem Porzellan abwechselnd konz. Sauerstoff und reiner Wasserstoff gegen Luft bei 870° gemessen. Eine Reihe von fünf Beobachtungen ergab im Mittel für die Knallgaskette bei dieser Temperatur

1.092 Volt.

Die größte Abweichung eines Einzelwertes von dem Mittel betrug 8 Millivolt. Leider ging die zugehörige Temperaturbestimmung

des Waschwassers, mit dem die Gase gesättigt wurden, verloren. Da dieselbe aber der Zimmertemperatur entsprach und jedenfalls zwischen 19 und 25° C lag, so ist leicht zu ersehen, daß dieser beobachtete Wert jedenfalls nicht erheblich von dem thermodynamisch berechneten Werte abweicht. Wir haben uns weiter bei 900° C davon überzeugt, daß ebenso wie bei 800° C eine Trocknung die Kraft der Kette steigerte, und schließlich einige Beobachtungen über die Kraft der Wasserstoffkonzentrationskette sowie der Wasserkonzentrationskette an mit Rhodium anstatt mit Platin bedecktem Porzellan angestellt, welche erkennen ließen, daß die Kräfte auch mit diesem Elektrodenmaterial Werte annehmen, die von der Theorie jedenfalls nicht stark abweichen.

Schließlich sei in kurzem über einige Versuche berichtet, die an platinierter Porzellan bei etwa 1100° C ausgeführt wurden. Dabei wurde die horizontale Anordnung benutzt. Die äußere Elektrode befand sich dauernd in einem schwachen Luftströme, während die innere von den wechselnden Versuchsgasen umspült wurde.

Die Versuche möge folgende Tabelle erläutern.

	Gasart	Temp. in ° C	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	Luft	1100	lange kurzgeschlossen	-0.008	
2	H ₂ rein	1104	24	-1.000	0.992
3	Luft	1108	27	+0.010	0.990
4	H ₂ rein	1101	17	-0.989	0.999
5	H ₂ verd.	1109	19	-0.882	0.107
6	H ₂ rein	1105	23	-1.016	0.134
7	H ₂ verd.	1105	44	-0.890	0.126
8	H ₂ rein	1105	58	-1.012	0.122

Für die Temperatur von 1105° C berechnet sich nach der Tabelle für die Kraft der Knallgaskette, wenn

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 1,$$

$$\frac{E_1}{0.873} \quad \frac{E_2}{0.873} \quad \frac{E_3}{0.864 \text{ Volt.}}$$

Der Wert

$$4.56 T$$

$$2 F$$

ist für die Temperatur von 1105°C

0.135.

Die Temperatur des Wassers betrug 20°C , was einer Wasserdampftension von 17.4 mm Hg entspricht oder in Prozenten ausgedrückt einen Prozentgehalt an Wasserdampf von

$2.32\% \text{ H}_2\text{O}$.

Demnach berechnen sich bei 751 mm Gesamtdruck der Gase die Partialdrucke für

H_2O	H_2	Luft
zu 0.023	0.97	0.202 Atm.

Und damit

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0527.$$

Aus diesem Werte ergibt sich in Volt für:

E_1	E_2	E_3
1.045	1.045	1.036,

während die Beobachtungen 1—4 im Mittel

0.994 Volt

liefern.

Die Gasanalyse des verdünnten Wasserstoffs ergab:

$11.4\% \text{ H}_2$.

Daraus berechnet sich für die Kraft der Konzentrationskette:

$100\% \text{ H}_2 - 11.4\% \text{ H}_2$

0.127 Volt,

während das Mittel der Werte, die sich aus den Messungen 4—8 ergeben

0.122 Volt

und das Mittel aus den drei letzten Werten, die aus 5—8 folgen, in genauer Übereinstimmung mit der Theorie

0.127 Volt

beträgt.

Schließlich wurde auch bei dieser höchsten Versuchstemperatur festgestellt, daß der Ersatz des Waschwassers durch konzentrierte

Schwefelsäure die Kraft regelmässig und zwar um den erheblichen Wert von 0.2 Volt steigerte, von dem sie bei der Rückkehr zu Wasser als Waschflüssigkeit wieder herabsinkt.

Ergebnis.

Es wurden mit Hilfe von Glas als Elektrolyt unter Benutzung von Platin und Gold als Elektrodenmaterial in der Nähe von 460° C und 580° C arbeitende Sauerstoff-, Wasserstoffkonzentrations- und Knallgasketten gebaut, die unabhängig vom Elektrodenmaterial die thermodynamisch erwarteten Werte der elektromotorischen Kräfte gaben. Der Einfluß des Wasserdampfs stimmte qualitativ aber nicht quantitativ mit der theoretischen Erwartung überein. Bei ca. 330° C zeigte sich insbesondere beim Sauerstoff eine störende Einstellungsträgheit. Doch ließen sich auch bei dieser Temperatur noch ziemlich gut der Theorie genügende Werte messen. Mit platinisiertem Porzellan wurden bei 800° C Werte der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationskette, bei 1100° solche der Wasserstoffkonzentrationskette erhalten, die der Theorie vortrefflich entsprachen. Die Knallgasketten zeigten bei beiden Temperaturen etwas zu kleine, genauerer Untersuchung bedürftige Werte. Der Wasserdampfeinfluß erwies sich wie beim Glas als Elektrolyt qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie, während in quantitativer Hinsicht weitere Bearbeitung erfordernde Abweichungen eintraten.

Karlsruhe, Chem. Techn. Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1906.

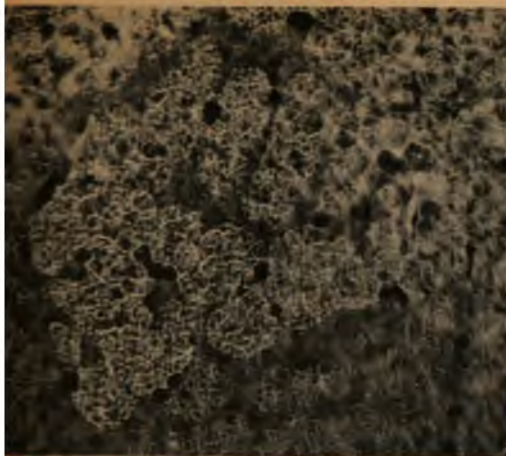


Fig. 1. Kupfer rein.

Mit conc. Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 2. Palladium rein.

Mit conc. Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 3. 70% Cu + 30% Pd

Mit verdünnter Salpetersäure geätzt. 70fache Vergröß.



Fig. 4. 30% Cu + 70% Pd

Mit verdünnter Salpetersäure geätzt und dann überpoliert.
70fache Vergrößerung.



Fig. 5. 70% Cu + 30% Pd



Fig. 6. 30% Cu + 70% Pd

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein grösserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Hefen, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet M. 12.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AEBEGG-Breslau, **J. M. VAN BEMMEL**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris,
B. BRAUNER-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aachen,
W. CROOKES-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-
Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-
Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KNEHMANN**-Genf, **K. KRAUT**-
Hannover, **F. W. KÜSTER**-Charlottenburg, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W.**
MALLET-Virginia, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

ben am 8. Dezember 1906. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen
chiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.
Einzelpreis dieses Heftes M. 4.50.

Inhalt

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
F. Haber und Glyn W. A. Foster, Über die Knallgaskette. II. Mitteilung. (31. August 1906.)	289
Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Silber. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (18. September 1906.)	315
F. Dolezalek und K. Finckh, Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd. Mit 1 Figur im Text. (25. September 1906.)	320
Masumi Chikashigé, Über Wismut-Thalliumlegierungen. XXXVI. Mit 2 Figuren im Text. (6. Oktober 1906.)	328
F. Haber und F. Fleischmann, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. Mit 1 Figur im Text. (11. Sept. 1906.)	336
Max Gröger, Über die Chromate des Nickels. (16. Oktober 1906.) . .	348
F. Haber, Über die Knallgaskette. III. Mitteilung. (14. September 1906.)	356
Wilh. Moldenhauer, Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium. Mit 3 Figuren im Text. (26. Sept. 1906.)	369
Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Gold. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (10. Oktober 1906.)	391

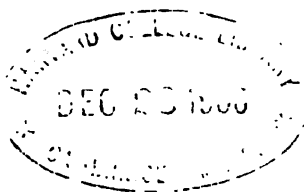
Dieses Heft ist ausgegeben am 8. Dezember 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 18. November 1906):

- J. Olie jr., Zur Frage nach den durch Silbersalze aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrates fällbaren Chlormengen. (1. November 1906.)
- J. Olie jr., Einige Beobachtungen über die Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate. (1. November 1906.)
- R. Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Blei. (7. November 1906.)
- Boris N. Menshutkin, Über die Löslichkeit der Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums und über die Verbindungen dieser Salze mit Anilin und Phenylhydrazin. (13. November 1906.)
- W. Herz und G. Anders, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. IV. Die Löslichkeiten einiger Quecksilbersalze. (13. November 1906.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



Über die Knallgaskette.

II. Mitteilung.

Von

F. HABER und GLYN W. A. FOSTER.

§ 1. Einleitendes und Theoretisches.

Die folgenden Versuche wurden vorzugsweise aus zwei Gründen unternommen. Einmal erschien es notwendig, die von HABER und FLEISCHMANN¹ nur vorläufig untersuchten Knallgasketten mit Porzellan als Elektrolyt näher zu studieren. Auf der anderen Seite gab das unbefriedigende Ergebnis, welches die Versuche mit wechselnder Wasserdampftension geliefert hatten, Anlaß zu neuen Überlegungen und Experimenten. Es wird nützlich sein, diese Überlegungen zunächst zu entwickeln.

HABER und FLEISCHMANN haben dreierlei Konzentrationsketten studiert:

- a) solche, bei denen der Partialdruck des Sauerstoffs
- b) solche, bei denen der Partialdruck des Wasserstoffs
- c) solche, bei denen der Partialdruck des Wasserdampfes und der des Wasserstoffs auf beiden Seiten des Elektrolyten verschieden war.

In den Fällen a) und b) stimmten Theorie und Beobachtung überein; im Falle c) waren die beobachteten Werte zu klein.

Die Berechnung erfolgte nach den wohl ohne weiteres verständlichen Formeln:

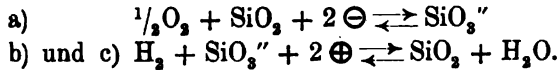
$$E_a \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p'_{O_2}^{1/2}} \quad (1)$$

$$E_b \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \quad (2)$$

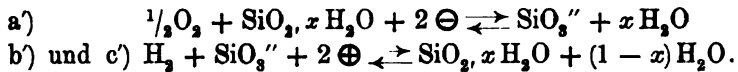
$$E_c \cdot 2 \cdot F = R T \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \cdot \frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} \quad (3)$$

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 245.

Formel (2) ist wie man sieht nur ein Spezialfall von (3). Diese Formeln ergeben sich theoretisch, sobald man voraussetzt, daß die am Elektrodenvorgang beteiligten Bestandteile des Porzellans wasserfrei sind. Betrachtet man als solche Bestandteile z. B. Kieselsäure und ihr Ion SiO_3'' , so lauten die Gleichungen¹:



Findet hingegen eine Änderung im Gehalt an gebundenem Wasser bei den Elektrodenvorgängen statt, so ergeben sich andere Formeln. Am einfachsten dürfte dies durch folgende Schreibweise verdeutlicht werden:



In diesem Falle ergibt sich:

$$\begin{aligned} E'_a \cdot 2F &= RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}^x}{p'_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^x} \\ \text{und} \\ E'_c \cdot 2F &= RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-x)}}{p'_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-x)}}. \end{aligned}$$

Der Sachverhalt wird vielleicht noch etwas deutlicher, wenn wir die Formeln schreiben:

$$E'_a \cdot 2F = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p'_{\text{O}_2}^{1/2}} - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^x}{p'_{\text{H}_2\text{O}}^x} \quad (4)$$

$$E'_c \cdot 2F = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^x}{p'_{\text{H}_2\text{O}}^x} \quad (5)$$

Ist die Wasserdampftension der Gase auf beiden Seiten des Elektrolyten gleich, so erhalten wir aus (4) und (5) die früheren Formeln (1) und (2) bzw. (3). Nun haben HABER und FLEISCHMANN bei allen Messungen der Konzentrationsketten a) und b) die verdünnten und konzentrierten Gase durch Wasser von gleicher Temperatur gewaschen. Die Wasserdampftensionen waren also auf beiden Seiten gleich und die Formeln (1) und (2) demnach anwendbar. Bei den Messungen der Konzentrationskette c) hingegen waren die Wasserdampftensionen nicht gleich und Formel (3) konnte, sofern Wasser am Elektrodenvorgang teilnahm, nur richtig sein, wenn x in Formel (5) den zufälligen Wert Null hatte.

¹ Die Konzentrationen der Kieselsäure und ihres Anions treten in den Gleichungen für die Kräfte der Konzentrationsketten nicht auf, da sie an beiden Elektroden gleich sind.

Ob nun die in den Versuchen von HABER und FLEISCHMANN auftretende Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung bei den Konzentrationsketten c) aus dieser Quelle stammte oder nicht, liefs sich prüfen, indem Ketten nach a) — d. h. Sauerstoffkonzentrationsketten — gemessen wurden, bei denen aber der Wasserdampfgehalt auf beiden Seiten der Kette verschieden war. War der von HABER und FLEISCHMANN gefundene Tatbestand, dafs die Ketten nach c) zu kleine Kräfte besafsen, durch den Umstand bedingt, dafs ihrer Berechnung die Formel (3) statt der Formel (5) zugrunde gelegt wurde, so mufste bei diesen Sauerstoffkonzentrationsketten eine Kraft gefunden werden, welche die nach Formel (1) berechnete übertraf und sich der Formel (4) unterordnete.

Das Ergebnis der Versuche bestätigte diese Überlegungen insofern sich ergab, dafs die Kraft einer Sauerstoffkonzentrationskette mit Porzellan oder Glas als Elektrolyt in der Tat dann gröfser wird als nach der Formel (1) zu gewärtigen ist, wenn dem verdünnteren Sauerstoff ein Gehalt an Wasserdampf einverleibt wird, der höher ist als derjenige, der den konzentrierteren Sauerstoff begleitet.

Daraus folgt, dafs diese festen Elektrolyte in der Tat Wasser bis zu einem gewissen Betrage auch bei heller Glut (Temperaturen bis 1000°C) aufnehmen und festhalten, wenn Wasserdampfhaltige Gase mit ihnen in Kontakt stehen. Dieser Sachverhalt erscheint sehr einfach verständlich, wenn wir dafür die chemische Beschreibung wählen, dafs diese Elektrolyte durch Wasserdampf oberflächlich ein wenig aufgeschlossen werden. Indessen ist zu bemerken, dafs man einen solchen Aufschlufs nicht direkt sieht und es ist vom theoretischen Standpunkte auch möglich, lediglich an eine Adsorption von Wasser zu denken.

Die Kräfte der Knallgaskette, welche HABER und FLEISCHMANN beobachtet haben, werden durch diese Überlegungen nicht betroffen, da Sauerstoff und Wasserstoff dabei mit gleichem Wasserdampfgehalt benutzt wurden. Beide Gase wurden nämlich mit Wasser von gleicher Temperatur gewaschen.

§ 2. Anordnung der Messungen an Porzellan.

Die Anordnung der Porzellanzellen war fast genau dieselbe, die HABER und FLEISCHMANN beschrieben haben. Nur wurde das äufsere von den zwei übereinander gestülpten Rohren weggelassen.¹ Ferner

¹ Es seien hier die genauen Abmessungen der Rohre angegeben, die HABER und FLEISCHMANN versehentlich nicht angeführt haben. Das platierte

wurde für diejenigen Versuche, bei denen Wasserdampfensionen von mehr als 20 mm-Hg benutzt wurden, die Anordnung umgekehrt, so daß die Mündung des Ofens und der Rohre nach aufwärts gerichtet war. Zugleich wurde bei diesen Versuchen der gesamte Gasweg von den Waschflaschen zum Ofen durch ein Luftbad auf 80° gehalten. Der Paraffinverschluss an der Einführungsstelle der inneren Elektrode in den Apparat würde in diesem Luftbade nicht stand gehalten haben. Er wurde durch einen Quecksilberverschluss in Gestalt eines mit Quecksilber gefüllten U-förmigen Röhrchens ersetzt. Der Draht lief durch das Quecksilber hindurch. Diese Anordnung würde bei den Versuchen mit vergoldetem Porzellan nicht möglich gewesen sein, da sich in diesem Falle der Golddraht im Quecksilber gelöst hätte. Doch liefs sich hier einfach abhelfen, indem nicht der innere Elektrodendraht, sondern der Platindraht des Thermopaars in die gaszuführende Porzellankapillare und durch den an sie anschließenden Quecksilberverschluss geführt wurde, während der zur Innenbelegung der Porzellanzelle führende Golddraht durch die Kapillare lief, die sonst diesen Thermodraht führte.

Die Versuche wurden sämtlich bei 860°C oder bei 1000°C durchgeführt. Um zu ermitteln, ob die Temperatur an der Wandung der Porzellankuppe durch das Thermoelement, dessen Lötstelle sich einige Millimeter entfernt im Gasraume befand, richtig angegeben wurde, mußten einige besondere Versuche ausgeführt werden. Zwei Thermopaare wurden benutzt, indem das eine in der gewöhnlichen Weise eingesetzt, das andere entweder an die Innenwand oder an die Außenwand der Kuppe des Porzellanrohres direkt angelegt wurde. Dabei wurde ein Porzellanrohr verwendet, dessen Kuppe weder platiniiert noch vergoldet war, um eine Legierung und Beschädigung der Lötstelle zu vermeiden. Die Thermoelemente waren untereinander verglichen. Zeigte das Thermoelement in dem Gasraume 860°C, so zeigte das andere Thermoelement 5° mehr, wenn es an der Innenwand, und 8° mehr, wenn es an der Außenwand der Porzellankuppe anlag.

Bei allen Messungen stand die Außenseite dauernd in Kontakt mit Luft und diente als Normalelektrode, während die Kräfte beobachtet wurden, welche die Innenseite unter dem Einfluß wechselnder

bzw. vergoldete Elektrolytrohr aus Porzellan war 27 cm lang, hatte 1 cm lichte Weite und 1½ mm Wandstärke. Die halbkuglige Kuppe und 1 cm der Wand waren platiniiert bzw. vergoldet. Das äußere Rohr hatte 2 cm lichte Weite, 2½ mm Wandstärke und 24 cm Länge.

Gasbeschickungen aufwies. Die Differenzen dieser Kräfte, die gegen dieselbe Luftnormalelektrode gefunden wurden, stellen die Kräfte der Kombinationen dar, für welche die Werte gesucht werden. Für sie ist offenbar nur die Temperatur an der Innenseite der Rohrkuppe maßgeblich, die wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, nur um wenige Grade höher ist als die im Gasraum gemessene. Wir haben eine Korrektur unterlassen und geben einfach die im Gasraum beobachteten Temperaturen, auf die wir auch die berechneten Kräfte beziehen, da der dadurch bedingte Fehler unwesentlich ist.

Das Porzellan wurde platinirt und vergoldet durch Aufbrennen von Lustres mit Hilfe von käuflicher öligter Platinierungs- und Vergoldungsflüssigkeit. Die organischen Bestandteile wurden durch Erhitzen des Lustres im Sauerstoffgas entfernt.

§ 3. Wasserstoffkonzentrationsketten bei 860° C.

Es seien zunächst Zahlen angeführt, die für

Wasserstoffkonzentrationsketten

bei 860° C erhalten wurden.

a) Werte an platinirtem Porzellan bei 860° gegen Luft. Reiner Wasserstoff (100%) und ein Gemisch aus 9.06% H₂ und 90.94% N₂ wurden benutzt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs beeinflusst die Werte nicht.

Tabelle 1.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	sehr lang	1.018	
2	verd.	21	0.907	0.111
3	konz.	12	1.028	0.119
4	verd.	33	0.912	0.114
5	konz.	27	1.019	0.107
6	verd.	9	0.915	0.104
7	konz.	18	1.028	0.113
8	verd.	21	0.916	0.112
9	konz.	15	1.028	0.112
10	verd.	9	0.921	0.107
11	konz.	12	1.028	0.107
				Mittel 0.111

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{100}{9.06} = 0.116 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung beträgt also 4.3%. Sie wird wesentlich durch die Beobachtungen 5 und 10 bedingt. Die Beobachtung 5 mit konzentriertem Wasserstoff lieferte einen Wert von 1.019 Volt gegen Luft, der, wie man sieht, gegenüber dem vorangehenden und allen folgenden auffallend niedrig ist. Der Wert wurde gleich allen anderen als definitiv angesehen, weil er drei Minuten konstant blieb. Umgekehrt ist der Wert 10 für verdünntes Gas überraschend hoch. Nimmt man an, daß in diesen beiden Fällen die Einstellung noch nicht ganz beendet war, so ergeben die übrigen Messungen ein Mittel von 0.1135 Volt, welches von dem theoretischen Werte von 0.116 Volt noch nicht halb so stark abweicht, als das aus allen Messungen gebildete Mittel 0.111 Volt. Der Gehalt des verdünnten Wasserstoffs von 9.06% ist das Mittel aus mehreren über Wasser ausgeführten Analysen und auf nicht mehr als eine Einheit der ersten Dezimale sicher.

b) Werte an vergoldetem Porzellan bei 860° gegen Luft. Reiner Wasserstoff (100%) und ein Gemisch 8.5% H₂ und 91.5% N₂ wurden benutzt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase beeinflusst die Werte sehr wenig. Es wurde bei geringer Strömungsgeschwindigkeit gemessen:

Tabelle 2.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz. Kette in Volt
1	konz.	24	1.090	
2	verd.	24	0.973	0.117
3	konz.	18	1.092	0.119
4	verd.	19	0.972	0.120
5	konz.	11	1.092	0.120
6	verd.	18	0.964	0.128
7	konz.	21	1.091	0.127
8	verd.	15	0.965	0.126
9	konz.	15	1.087	0.122
10	verd.	21	0.956	0.131
11	konz.	21	1.080	0.124
				Mittel 0.123

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{100}{8.5} = 0.119 \text{ Volt.}$$

Man sieht, daß die Reihe genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ergeben hätte, wenn sie nach der fünften Beobachtung abgebrochen worden wäre. Von der sechsten Beobachtung an nehmen die Zahlen einen Gang an, der die 3% betragende Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung verursacht.

§ 4. Sauerstoffkonzentrationsketten an Porzellan bei 860°.

Wir führen weiter die Zahlen an, die für

Sauerstoffkonzentrationsketten

bei 860°C erhalten wurden.

a) Werte an platinierter Porzellan bei 860°C gegen Luft. Als konzentrierter Sauerstoff diente ein technischer Sauerstoff, der ein Gemisch aus 93% O₂ und 7% N₂ darstellte, als verdünnter Sauerstoff ein technischer Stickstoff, der 1.3% O₂ und 98.7% N₂ enthielt. Beide wurden durch Wasser von Zimmertemperatur (20°C) gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit ist von merklichem Einfluß auf die beobachteten Kräfte. Ruhender und sehr rasch bewegter Sauerstoff unterscheiden sich um mehrere (bis zu vier) Millivolt. Es wurden alle Werte bei ein und derselben geringen Strömungsgeschwindigkeit ermittelt.

Tabelle 3.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	—	+0.019	
2	verd.	33	−0.092	0.111
3	konz.	48	+0.011	0.108
4	verd.	120	−0.086	0.097
5	konz.	33	−0.001	0.085
6	verd.	18	−0.093	0.092
7	konz.	63	+0.008	0.101
8	verd.	42	−0.098	0.106
9	konz.	78	+0.012	0.110
				Mittel 0.101

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.0555 \log^{10} \frac{93}{1.3} = 0.103 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Rechnung ist eine befriedigende. Doch weichen die Einzelbeobachtungen bis zu 16 Millivolt vom Mittel ab, während bei Wasserstoffmessungen gleich große Unsicherheit der Einzelmessungen nicht wahrgenommen wird. An vergoldetem Porzellan stellen sich die Sauerstoffbeladungen erheblich sicherer ein.

b) Werte an vergoldetem Porzellan bei 860° gegen Luft. Als konzentrierter Sauerstoff diente ein technischer Sauerstoff (aus einer Bombe) welcher 91.8% O₂ neben 8.2% N₂ enthielt. Als verdünnter Sauerstoff diente technischer Stickstoff der 1.8% O₂ neben 98.2% N₂ enthielt. Beide Gase wurden durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst die Werte nicht.

Tabelle 4.

Nr.	Sauerstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	—	+0.023	
2	verd.	20	−0.068	0.091
3	konz.	32	+0.028	0.094
4	verd.	32	−0.065	0.091
5	konz.	10	+0.027	0.092
6	verd.	18	−0.062	0.089
7	konz.	15	+0.027	0.089
8	verd.	15	−0.060	0.087
9	konz.	9	+0.029	0.089
10	verd.	18	−0.059	0.088
11	konz.	12	+0.031	0.090
				Mittel 0.090

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.055 \log^{10} \frac{91.8}{1.8} = 0.094 \text{ Volt.}$$

Man erkennt, daß, wie bereits zuvor erwähnt, die Sauerstoffwerte sich am vergoldeten Porzellan sicherer wie am plattinierten Porzellan einstellen. Denn die Einzelbeobachtungen weichen vom Mittel nur wenig ab. Wenn dieses Mittel um etwas über 4% hinter der Theorie zurückbleibt, so ist erstens zu beachten, daß ein kleiner Fehler der Gasanalyse bei dem verdünnten Sauerstoff schon viel ausmacht. Würde derselbe nicht 1.8% sondern 2.1% Sauerstoff enthalten haben, so würden Theorie und Experiment genau stimmen.

Indessen ist eine so groÙe Ungenauigkeit der Gasanalyse auszuschließen. Möglich aber erscheint, daß bei den Messungen 8 und 10 der Endzustand noch nicht ganz erreicht war, obwohl die Werte erst als endgültig genommen wurden, wenn sie mindestens drei Minuten konstant blieben.

Eine Zusammenstellung der Zahlen lehrt indessen auf alle Fälle, daß die beobachteten Werte den theoretischen sehr nahe kommen, und daß sie unabhängig sind vom Elektrodenmaterial. Um dies leicht zu übersehen, sind die Daten in Tabelle 5 vereinigt. Im allgemeinen ist zu sagen, daß für Wasserstoff Platin, für Sauerstoff Gold das günstigere Elektrodenmaterial ist.

Tabelle 5.

Konzentrationsketten bei 860° C.

Elektroden- material	Kette	E.M.K. in Volt	
		gefunden	berechnet
Pt	H ₂ konz. \longleftrightarrow H ₂ verd.	0.111	0.116
Au	" "	0.128	0.119
Pt	O ₂ konz. \longleftrightarrow O ₂ verd.	0.101	0.103
Au	" "	0.090	0.094

Die nächsten Versuche dienten der Bestimmung der Kraft der Knallgaskette bei derselben Temperatur von 860° C. Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß der Innenseite der Porzellankuppe abwechselnd Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt wurden, die beide durch Wasser von derselben Temperatur gewaschen waren. Diese Temperatur war bei der Benutzung von Platin als Elektrodenmaterial 27° C, bei der Benutzung von Gold 24 $\frac{1}{2}$ ° C. Beide Gase wurden mit derselben sehr geringen Geschwindigkeit während der Messungen durch den Apparat geleitet. Im allgemeinen ist zu bemerken, daß die Veränderlichkeit der Werte mit der Strömungsgeschwindigkeit, da wo sie überhaupt auftritt (O₂ an Pt-Elektroden), mit der längeren Benutzung des Rohres (— Einbrennen der Pt-Schicht —) abnimmt.

§ 5. Die Knallgaskette bei 860°.

Die Theorie liefert für die Knallgaskette bei 860° nach den von HABER und FLEISCHMANN mitgeteilten Daten, je nach den Werten, die man für die Berechnung benutzt, für

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1 \text{ den Wert } E_{860} = 0.941 \text{ bis } 0.947 \text{ Volt.}$$

Bei der Benutzung von platinierter Porzellan war der Barometerstand 756 mm. Die Wasserdampftension betrug entsprechend der Temperatur von 27° C 26.47 mm Hg. Der Wasserstoff war rein. Der Sauerstoff enthielt neben 91.8 % O₂, 8.2 % N₂. Daraus berechnet sich:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26.47}{760} = 0.0348 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{756 - 26.47}{760} = 0.96 \text{ Atm.}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.918 \frac{756 - 26.47}{760} = 0.881 \text{ Atm.}$$

und

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.0387.$$

Damit aber folgt weiter:

$$E_{860} = 0.941 \text{ bis } 0.947 - 0.111 \log^{10} 0.0387 \\ = 1.098 \text{ bis } 1.104 \text{ Volt.}$$

Folgende Beobachtungen wurden an platinierter Porzellan gesammelt:

Tabelle 6.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	H ₂	27	-1.048	
2	O ₂	78	+0.040	1.088
3	H ₂	96	-1.047	1.087
4	O ₂	125	+0.049	1.096
5	H ₂	86	-1.052	1.101
6	O ₂	60	+0.034	1.086
				Mittel 1.092
Unterbrechung von 12 Stunden				
7	H ₂	58	-1.042	
8	O ₂	67	+0.087	1.079
9	H ₂	172	-1.050	1.087
10	O ₂	143	+0.030	1.080
11	H ₂	65	-1.051	1.081
				Mittel 1.082

Das Mittel der ersten Beobachtungsreihe bleibt um

6 bis 12 Millivolt

das der zweiten um

16 bis 22 Millivolt

das gemeinsame Mittel beider um

11 bis 17 Millivolt

hinter der Theorie zurück.

HABER und FLEISCHMANN haben bei ihren vorläufigen Messungen am platinirten Porzellan bei 803° Werte erhalten, die im Mittel

35 Millivolt

hinter der Theorie zurückblieben. Die vorliegenden Versuche zeigen also einen erheblich besseren Anschluß an die Theorie.

Am vergoldeten Porzellan wurden folgende Werte ermittelt:

Tabelle 7.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	O ₂	28	(+0.087)	(1.138)
2	H ₂	75	−1.051	1.102
3	O ₂	54	+0.051	1.101
4	H ₂	119	−1.050	1.096
5	O ₂	52	+0.046	1.089
6	H ₂	32	−1.048	1.097
7	O ₂	30	+0.054	Mittel 1.097
Unterbrechung von 20 Stunden.				
8	O ₂	—	+0.010	1.073
9	H ₂	76	−1.063	1.073
10	O ₂	171	+0.010	1.080
11	H ₂	115	−1.070	Mittel 1.075

Der theoretische Wert berechnet sich hier der etwas niedrigeren Temperatur des Waschwassers wegen ($24\frac{1}{2}^{\circ}$) etwas höher. Es genügt, wenn wir den Wert

$$0.111 \log^{10} \frac{\text{Dampftension des Wassers bei } 27^{\circ}\text{C}}{\text{Dampftension des Wassers bei } 24.5^{\circ}\text{C}}$$

der früher berechneten Zahl hinzufügen. Dies liefert:

$$0.111 \log^{10} \frac{26.47}{22.86} = 0.007 \text{ Volt.}$$

Demgemäß berechnet sich für die Kraft

1.105 bis 1.111 Volt.

Das Mittel der ersten Reihe der Werte bleibt hinter dieser Rechnung um

8 bis 14 Millivolt

zurück. Das Mittel der zweiten Reihe kommt nicht mit gleichem Gewicht in Betracht, da die Messungen zu wenig zahlreich sind.

Untereinander stimmen die am Golde und am Platin beobachteten Werte — in Berücksichtigung des ungleichen Wasserdampfgehaltes — vollkommen überein. Die Kettenkraft ist also vom Elektrodenmaterial durchaus unabhängig.

Bemerkenswert ist, daß bei beiden Elektrodenmaterialien das frisch hergerichtete Rohr (erste Messreihen) besseren Anschluß an die Theorie lieferte, als dasselbe Rohr nach längerer Benutzung (zweite Messreihen). Das Edelmetall brennt sich, wie schon von HABER und FLEISCHMANN betont wurde, in die Glasur ein und die Einstellungen werden mit dem Fortgang dieser Erscheinung träger. Dies tritt übereinstimmend mit den Angaben von HABER und FLEISCHMANN beim Übergang von einer Gasart zur anderen stärker in die Erscheinung, als bei dem Übergang von einer Konzentration derselben Gasart zu einer anderen Konzentration.

Die Abweichung von der Theorie ist in den ersten Messreihen bei platiniertem wie bei vergoldetem Platin so klein, daß das experimentelle Ergebnis sicherlich als Bestätigung der Theorie bezeichnet werden darf.

§ 6. Versuche bei höherer Temperatur.

Wir teilen nun zunächst die analogen Versuche bei 1000°C mit. Bei dieser Temperatur konnte Gold wegen seines niedrigen Schmelzpunktes nicht mehr verwendet werden, von Rhodium und Iridium mußte abgesehen werden, weil dünne Drähte aus diesen

Metallen zur Herstellung der Zuleitungen zu den Belegungen nicht erhältlich waren. Die Verwendbarkeit von Palladium erfordert noch ein weiteres Studium. So sind die Beobachtungen vorerst nur mit Platin als Elektrodensubstanz ausgeführt worden.

§ 7. Wasserstoffkonzentrationsketten bei 1000° C.

Folgende Werte (Tabelle 8) wurden bei 1000° gegen Luft gemessen. Die benutzten Gase waren dieselben, die zu dem in Tabelle 1 geschilderten analogen Versuch bei 860° gedient hatten. Verdünnter und konzentrierter Wasserstoff wurden mit übereinstimmender geringer Geschwindigkeit dem Apparate zugeführt und vor dem Eintritt durch Wasser von derselben (Zimmer-) Temperatur geleitet.

Tabelle 8.

Nr.	Wasserstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Konz.- Kette in Volt
1	konz.	15	0.987	
2	verd.	12	0.855	0.132
3	konz.	21	0.993	0.138
4	verd.	18	0.855	0.137
5	konz.	84	1.002	(0.146)
6	verd.	21	0.872	0.130
7	konz.	18	1.003	0.131
8	verd.	18	0.873	0.130
9	konz.	12	1.004	0.131
				Mittel 0.134

Die theoretische Berechnung ergibt:

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{100}{9.06} = 0.1304 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung beträgt nicht ganz 3% und ist wesentlich durch die einzige Beobachtung (3) verschuldet, welche um 7 Millivolt höher ausgefallen ist, als die Theorie vorhersieht. Die Differenz zwischen den Beobachtungen 4 und 5 ist außer Betracht gelassen. Nach der vierten Messung blieb der Apparat eine Stunde im Strome konzentrierten Wasserstoffs stehen. Alle folgenden Werte liegen dann höher und stimmen genau mit der Theorie. Die Vermutung liegt nahe, daß die Ladungen erst dann vollständig waren, während die Zahlen vorher unter der Wirkung eines langsam verschwindenden, kleinen Sättigungsdefektes litten.

§ 8. Sauerstoffkonzentrationsketten bei 1000° C.

Für die Sauerstoffkonzentrationsketten wurden bei derselben Temperatur folgende Zahlen bei gleicher Arbeitsweise gefunden. (Temperatur des Wassers in den Waschflaschen 26° C). Der benutzte konzentrierte Sauerstoff (Bombensauerstoff) enthielt 93.2 % O₂ und 6.8 % N₂, der benutzte verdünnte Sauerstoff (Bombenstickstoff) 2.4 % O₂ neben 97.6 % N₂.

Tabelle 9.

Nr.	Sauerstoff	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M K. der Kette in Volt
1	konz.	20	+0.049	0.097
2	verd.	13	−0.048	0.101
3	konz.	10	+0.053	0.099
4	verd.	14	−0.046	0.102
5	konz.	9	+0.056	0.101
6	verd.	21	−0.045	Mittel 0.100

Die theoretische Berechnung liefert:

$$E = 0.0625 \log^{10} \frac{93.2}{2.4} = 0.0994 \text{ Volt.}$$

Die Übereinstimmung von Theorie und Rechnung ist vollkommen.

Die Kraft der Knallgaskette am platinieren Porzellan bei 1000° wurde mit 91.8%igem Sauerstoff und reinem Wasserstoff bestimmt. Beide Gase wurden durch Wasser von 25° C gewaschen. Die Theorie läßt für die Knallgaskette nach den Ausführungen von HABER und FLEISCHMANN bei 1000° C und einem Verhältnis:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1$$

Werte voraussehen, die zwischen

0.897 und 0.906 Volt

liegen. In unserem Falle ist

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{23.55}{760} = 0.031 \text{ Atm.}$$

$$p_{H_2} = \frac{751 - 23.55}{760} = 0.957 \text{ Atm.}$$

$$p_{O_2} = 0.918 \frac{751 - 23.55}{760} = 0.879 \text{ Atm.}$$

und

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 0.03455.$$

Damit ergibt sich

$$E_{1000} = \frac{0.897}{0.906} - 0.125 \log^{10} 0.03455 \\ = 1.080 \text{ bis } 1.089 \text{ Volt.}$$

Folgende Werte wurden gefunden:

Tabelle 10.

Nr.	Gasart	Einstellungszeit in Minuten	E.M.K. gegen Luft in Volt	E.M.K. der Kette in Volt
1	O ₂	22	+0.080	
2	H ₂	70	-0.974	1.054
3	O ₂	67	+0.086	1.060
4	H ₂	98	-0.961	1.047
5	O ₂	75	+0.092	1.053
6	H ₂	61	-0.956	1.048
7	O ₂	84	+0.092	1.048
				Mittel 1.052

Die Beobachtung bleibt hinter der Theorie im Mittel um 28 bis 37 Millivolt zurück. Die Werte sind mit einem frisch platinieren Porzellanrohr erhalten. Ein Versuch mit einem länger gebrauchten Rohre lieferte auch hier wie bei 860° etwas kleinere Zahlen, auf deren Mitteilung verzichtet werden kann. Wir glauben, daß wenn der Einfluß des Einbrennens und die damit verbundene früher erörterte Einstellungsträgheit nicht bestände, die Zahlen noch etwas höher ausfallen und damit der Theorie noch etwas genauer entsprechen würden.

Im allgemeinen dürfen die mitgeteilten Ergebnisse gewiß als eine gute Bestätigung der Theorie bezeichnet werden.

§ 9. Einfluß der Wasserdampfkonzentration bei Porzellan als Elektrolyt.

Wir kommen nun zu den zahlreichen Versuchen, die wir dem Einfluß des Wasserdampfs gewidmet haben.

Es wurden zunächst an platinierterm Porzellan Versuche in der Art gemacht, daß reiner Wasserstoff abwechselnd durch Wasser von verschiedener Temperatur in den Apparat geleitet wurde. Von kaltem zu wärmerem Waschwasser, also von niedrigem zu hohem Partialdrucke des Wasserdampfs wurde direkt übergegangen. Beim umgekehrten Übergang aber wurde stets zwischenhinein der Wasserstoff durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen, um etwa an den Wandungen der Zuleitungsrohre kondensierte bzw. adsorbierte Feuchtigkeit hinwegzuspülen. Die Kraft der Innenelektrode gegen die äußere von Luft umspülte Belegung war um so größer, je trockener Wasserstoff verwendet wurde. Das Ausspülen mit schwefelsäuretrocknem Wasserstoff wurde so lange fortgesetzt, bis die Kraft erheblich größer war als bei dem kleinsten im Anschluß daran benutzten Wasserdampfgehalte des Wasserstoffs. Die Strömungsgeschwindigkeit, die übrigens auf die Kraft nicht von Einwirkung ist, war immer dieselbe. Der Gesamtdruck der Gase wurde durch die Aufnahme des Wasserdampfs nicht vergrößert, da der Apparat stets gegen die Atmosphäre offen war. Brauchbare Werte wurden erst erhalten, als der Ofen und die Rohre mit der Mündung nach oben aufgestellt und die gesamten Zuleitungen, was bei der umgekehrten Ofenaufstellung nicht gut anging, durch ein Luftbad heiß gehalten wurden.

Folgende Beobachtungen bei 860° C seien angeführt.

(S. Tabelle 11, S. 305.)

Die in dieser Tabelle angegebenen Werte waren mindestens 3 Minuten konstant.

Zur theoretischen Berechnung nehmen wir zunächst die Formel 3 und finden folgendes:

Der Gesamtdruck war ca. 751 mm

folglich bei der Dampftension von 4.56 mm $H_2 = 746.44$ mm
und „ „ „ „ 163.3 „ $H_2 = 587.7$ „

Damit folgt entsprechend der Temperatur von 860° C

$$E = 0.111 \log^{10} \frac{746.44}{587.7} \cdot \frac{163.3}{4.56} = 0.184 \text{ Volt.}$$

Tabelle 11.

Nr.	Waschflüssig- keit	Wasser- dampfension in mm	Einstellungs- zeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	160	1.089	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	27	1.063	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	24	0.970	0.093
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	42	1.076	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	21	1.060	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	12	0.974	0.086
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	60	1.083	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	28	1.066	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	10	0.976	0.090
10	H ₂ SO ₄ konz.	—	75	1.078	—
11	H ₂ O 0° C	4.56	9	1.065	—
12	H ₂ O 62° C	163.3	21	0.974	0.091
13	H ₂ SO ₄ konz.	—	80	1.079	—
14	H ₂ O 0° C	4.56	24	1.061	—
15	H ₂ O 62° C	163.3	15	0.975	0.086
					Mittel 0.089

Wir benutzten nun die Formel (5)

$$E' 2F = RT \ln \frac{p_{H_2}}{p'_{H_2}} \cdot \frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} + RT \ln \frac{p_{H_2O}^x}{p'_{H_2O}^x}.$$

Setzen wir die numerischen Werte für R und T und benutzen wir dekadische Logarithmen, so folgt aus unseren Beobachtungen

$$0.089 = 0.184 + 0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}.$$

Das Glied

$$0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sollte also den Wert -0.095 Volt haben, entsprechend einem Werte $x = 0.55$.

Um dies näher festzustellen, wurde nun in derselben Weise bei 860° mit einem frisch platinieren Rohr unter Verwendung von Sauerstoff statt von Wasserstoff gearbeitet. Der Sauerstoff enthielt 91.8% O₂ neben 8.2% N₂.

Es war also bei dem Gesamtdruck von rund 751 mm
 bei der Dampftension von 4.56 mm $O_2 = 685.2$ mm
 „ „ „ „ 163.3 „ $O_2 = 539.5$ „

Daraus folgt nach Formel (1)

$$E = 0.055 \log^{10} \frac{685.2}{539.5} = 0.006 \text{ Volt.}$$

Nach Formel (5) aber sollte der Wert

$$E = 0.006 - 0.111 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sein, also unserer vorstehenden Rechnung gemäß

$$E = 0.006 + 0.095 = 0.101 \text{ Volt.}$$

Gefunden wurden Werte (Tabelle 12), welche zwischen 0.006 und 0.101 Volt liegen. Eine vollständige Übereinstimmung wird also durch die Berücksichtigung des in der Einleitung erläuterten neuen theoretischen Gesichtspunktes nicht erreicht. Immerhin nähern sich durch dessen Beachtung Theorie und Beobachtung mehr als bei Zugrundelegung der früheren unvollkommenen Annahme.

Um den Polwechsel bei der Messung zu vermeiden, wurde der Versuchszelle ein Westonelement vorgeschaltet und dessen Kraft mitgemessen.

Tabelle 12.

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampftension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	Weston-Elem. + E.M.K. geg. Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H_2SO_4 konz.	—	33	1.047	—
2	H_2O 0° C	4.56	15	1.048	—
3	H_2O 62° C	163.3	41	1.011	0.037
4	H_2SO_4 konz.	—	124	1.058	—
5	H_2O 0° C	4.56	32	1.053	—
6	H_2O 62° C	163.3	73	1.012	0.041
7	H_2SO_4 konz.	—	75	1.063	—
8	H_2O 0° C	4.56	27	1.055	—
9	H_2O 62° C	163.3	48	1.019	0.036
					Mittel 0.038

Noch etwas besser sind die Ergebnisse, welche bei 1000° C erhalten wurden. Sie sind für Wasserstoff in Tabelle 13, für Sauerstoff in Tabelle 14 gegeben.

Tabelle 13.
(Wasserstoff bei 1000° C).

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampf-tension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	—	1.062	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	12	1.044	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	21	0.908	0.136
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	21	1.056	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	12	1.046	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	12	0.914	0.132
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	54	1.061	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	17	1.051	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	31	0.921	0.130
					Mittel 0.133

Die Berechnung ergibt in Berücksichtigung des beobachteten atmosphärischen Druckes von 720 mm nach Formel (3)

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{745.44}{4.56} \cdot \frac{163.3}{586.8} = 0.207 \text{ Volt.}$$

Nehmen wir Formel (5) zu Hilfe, so sollte das Glied

$$0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x} = -0.074 \text{ Volt}$$

sein, woraus sich ergibt

$$x = 0.381.$$

Bei länger benutzten Röhren erhält man zufolge des Einschlüpfens des Platins in die Glasur niedrigere Werte.

Bei den in Tabelle 14 gegebenen Versuchen wurde wie bei den in Tabelle 12 mitgeteilten Experimenten, der Bequemlichkeit wegen ein Westonelement mitgemessen.

(S. Tabelle 14, S. 308).

Die Berechnung liefert nach Formel (1) unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts von 91.8% in dem verwendeten technischen (stickstoffhaltigen) Sauerstoff

$$E = 0.006 \text{ Volt.}$$

Tabelle 14.
(Sauerstoff bei 1000° C).

Nr.	Wasch- flüssigkeit	Wasser- dampftension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	Weston-Elem. + E.M.K. geg. Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO ₄ konz.	—	27	1.102	—
2	H ₂ O 0° C	4.56	19	1.086	—
3	H ₂ O 62° C	163.3	48	1.046	0.040
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	26	1.093	—
5	H ₂ O 0° C	4.56	39	1.078	—
6	H ₂ O 62° C	163.3	10	1.040	0.036
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	75	1.089	—
8	H ₂ O 0° C	4.56	29	1.076	—
9	H ₂ O 62° C	163.3	25	1.037	0.039
10	H ₂ SO ₄ konz.	—	95	1.085	—
11	H ₂ O 0° C	4.56	33	1.070	—
12	H ₂ O 62° C	163.3	18	1.032	0.038
					Mittel 0.038

Nach Formel (4) aber sollte der Wert

$$E = 0.006 - 0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

sein, also unserer vorangehenden Rechnung gemäß

$$E = 0.006 + 0.074 = 0.080 \text{ Volt.}$$

Der gefundene Wert hingegen beträgt im Mittel 0.038 Volt.

Die Bestätigung der Theorie erscheint viel vollkommener, wenn wir den Vergleich in anderer Weise durchführen. Berechnen wir nämlich das Glied

$$- 0.125 \log^{10} \frac{4.56^x}{163.3^x}$$

aus den Versuchen der Tabelle 14, so finden wir dafür den Wert 0.032 Volt (oder entsprechend $x = 0.165$) und wenn wir diesen Wert zur Berechnung der mit Wasserstoff gemachten Versuche (Tabelle 13) verwenden, so finden wir theoretisch für die Wasserkonzentrationskette

$$E = 0.207 - 0.032 = 0.175 \text{ Volt,}$$

während das Mittel der Versuche

$$E = 0.133 \text{ Volt}$$

ergab. Die Abweichung beträgt also nur mehr 0.042 Volt oder 24 % vom berechneten Werte. Wir sind der Meinung, daß diese verbleibende Unstimmigkeit ihre Quelle in den experimentellen Schwierigkeiten hat, auf welche HABER und FLEISCHMANN hingewiesen haben.

Einige weitere Versuche wurden noch der Frage gewidmet, ob die zufälligen Werte der Dampftension von 4.56 mm und 163.3 mm für die Ergebnisse von Belang sind. Zu dem Ende wurde zunächst mit Wasserstoff Versuche bei 1000° gemacht, in welchem andere Temperaturen des Waschwassers benutzt wurden.

Tabelle 15.
(Wasserstoff bei 1000° C.)

Nr.	Wasch- flüssigkeit	H ₂ O- Tension in mm	Ein- stellungszeit in Min.	E.M.K. gegen Luft in Volt	ΔE in Volt
1	H ₂ SO konz.	—	—	1.130	0.112
2	H ₂ O 24° C	22.15	76	1.008	
3	H ₂ O 75° C	288.76	23	0.891	
4	H ₂ SO ₄ konz.	—	44	1.122	0.116
5	H ₂ O 27° C	26.47	107	1.007	
6	H ₂ O 62° C	163.3	28	0.988	
7	H ₂ SO ₄ konz.	—	37	1.072	0.049
8	H ₂ O 46° C	75.13	18	0.987	
9	H ₂ O 62° C	163.3	18	0.954	

Die Berechnung dieser Daten nach Formel (5) ergibt:

a) Messung 2 und 3

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{728.85}{462.24} \cdot \frac{288.76}{22.15} + 0.125 \log^{10} \frac{22.15^x}{288.76^x}$$

$$0.112 = 0.164 + 0.125 \log^{10} \frac{22.15^x}{288.76^x}$$

$$x = 0.372.$$

b) Messung 3 und 5

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{724.53}{462.24} \cdot \frac{288.76}{26.47} + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{288.76^x}$$

$$0.116 = 0.154 + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{288.76^x}$$

$$x = 0.293.$$

c) Messung 5 und 6

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{724.53 \cdot 163.3}{587.7 \cdot 26.47} + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{163.3^x}$$

$$0.069 = 0.110 + 0.125 \log^{10} \frac{26.47^x}{163.3^x}$$

$$x = 0.415.$$

d) Messung 6 und 8

$$E = 0.125 \log^{10} \frac{684.87}{587.7} \cdot \frac{163.3}{75.13} + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}$$

$$0.049 = 0.050 + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}.$$

Der gefundene und der nach Formel (3) berechnete Wert stimmen hier bis auf 1 Millivolt überein, so daß x praktisch von Null nicht verschieden ist.

e) Messung 8 und 9

E wie bei d)

$$0.033 = 0.050 + 0.125 \log^{10} \frac{75.13^x}{163.3^x}$$

$$x = 0.41.$$

Wie man sieht, liegen die x -Werte besonders in den Fällen, in denen sie aus einander unmittelbar folgenden Beobachtungen gewonnen sind (2 u. 3, 5 u. 6, 8 u. 9), einander recht nahe. Nur die Messungen 6 und 8 zeigen den recht abweichenden Wert $x \sim 0$. Diese Abweichung dürfte aber von einer zufälligen Ungenauigkeit in der Bestimmung der relativ kleinen Kraftdifferenz von 49 Millivolt begründet sein. Eine deutliche Abhängigkeit des Wertes x von der Wasserdampfension zwischen deren Werten von $4\frac{1}{2}$ und 290 mm ist jedenfalls nicht zu konstatieren.

§ 10. Versuche mit Glas als Elektrolyt.

Wir haben schließlic einige Versuche mit Glas als Elektrolyten unternommen. Wir wollten insbesondere feststellen, ob die Beimischung wechselnder Mengen Wasserdampf zum Sauerstoff einen der Formel (4) entsprechenden Einfluß übt. Das erwies sich freilich als eine sehr schwierige Aufgabe. Denn die Sauerstoffelektroden zeigen sich, wie HABER und FLEISCHMANN bereits angeben, bei Glas als Elektrolyt von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in ihrer Einstellung abhängig. Man geht also nur sicher, wenn man

die Strömungsgeschwindigkeit äußerst klein macht. Wenn man das aber tut und dabei Sauerstoff von sehr stark verschiedenem Wasserdampfgehalt verwendet, so besteht eine bedeutende Unsicherheit, ob man an der Elektrode wirklich den erwarteten und beabsichtigten Wasserdampfgehalt hat. Benutzt man stets Sauerstoff von gleichem oder nahezu gleichem Wasserdampfgehalt, so muß sich naturgemäß auch bei langsamer Gasbewegung überall im System und auch an der Elektrode selbst allmählich der dieser Wasserdampftension entsprechende Gleichgewichtszustand herstellen. Bei starken Veränderungen des Wasserdampfgehaltes hört diese Sicherheit auf und sie wird auch nicht dadurch gewonnen, daß man jedesmal einige Zeit erst das Gas in raschem Strome leitet und dann bei sehr langsamem Strome das Konstantwerden der Einstellung abwartet. Es schien deshalb das rätlichste, den Sauerstoff mit viel und den mit wenig Wasserdampf mit merklicher aber gleicher Stromgeschwindigkeit zu benutzen.

Ehe wir die entsprechenden Beobachtungen anstellten, haben wir, um den Anschluß an die Messungen von HABER und FLEISCHMANN zu gewinnen, Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationsketten mit Glas als Elektrolyt bei 450° C gemessen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, die HABER und FLEISCHMANN beschrieben und in Fig. 1 ihrer Mitteilung abgebildet haben. Nur zwei Änderungen waren getroffen. Einmal war die Gasheizung durch elektrische Heizung (mit Hilfe eines Porzellanrohres, um das ein stromdurchflossener Platindraht gewickelt war) ersetzt, wodurch die Innehaltung einer bestimmten Temperatur leichter gelang, andererseits war das als Elektrolyt dienende Glasplättchen auf der einen Seite vergoldet und auf der anderen platinirt. Auf jener Seite war ein Golddraht und eine Goldbürste, auf dieser ein Platindraht und eine Platinbürste angeordnet. Das ungleiche Elektrodenmaterial bedingte bei Gegenwart desselben Gases auf beiden Seiten des Elektrolyten keinen Unterschied der elektromotorischen Kraft.

Wir ließen auf der Goldseite dauernd reinen Wasserstoff wirken und brachten auf die Platinseite abwechselnd konzentrierten und verdünnten Wasserstoff, beide durch Wasser von Zimmertemperatur gewaschen. Der verdünnte Wasserstoff enthielt 4.75 % H_2 . Die Temperatur war 450° C, die berechnete Kraft also

$$0.071 \log \frac{100}{4.75} = 0.094 \text{ Volt.}$$

Gefunden wurde als Differenz nacheinander folgende Einstellungen mit verdünntem und konzentriertem Wasserstoff:

0.091 — 0.092 — 0.093 — 0.091 — 0.093 — 0.091 Volt

Mittel 0.092 Volt.

Wir ließen andererseits auf der Platinseite dauernd reinen Sauerstoff wirken und beschickten die Goldseite abwechselnd mit konzentriertem und verdünntem, beidemal durch Wasser von derselben Temperatur gewaschenen Sauerstoff.

Der konzentrierte Sauerstoff enthielt 94 % O_2 , der verdünnte 1.3 % O_2 . Die Temperatur war die nämliche. Wir fanden:

0.060 — 0.065 — 0.063 — 0.061 — 0.067 — 0.062 Volt

Mittel . . 0.063 Volt

berechnet. 0.066 „

Wir kontrollierten dann die Kraft der Knallgaskette, indem wir abwechselnd konzentrierten (94 % igen) Sauerstoff und reinen Wasserstoff beide durch Wasser von 21° C gewaschen auf die Platinbelegung und in einem folgenden Versuch auf die Goldbelegung wirken ließen. Der atmosphärische Druck war ca. 751 mm. Die beobachtete Kraft hätte in beiden Fällen übereinstimmen und

1.173 bis 1.178 Volt

nach den angegebenen Daten theoretisch betragen sollen. Auf der Goldseite wurde als Differenz nacheinander folgende Einstellungen erhalten:

1.166 — 1.167 — 1.167 — 1.169 Mittel: 1.167 Volt.

Auf der Goldseite erhielten wir:

1.156 — 1.152 — 1.155 — 1.156 Mittel: 1.155 Volt.

Wir haben darin eine genügende Übereinstimmung erblickt und geglaubt, dem kleinen Unterschied von 12 Millivolt zwischen den Platinwerten und Goldwerten nicht näher nachgehen zu sollen. Der Umstand, daß wir die Platinwerte etwas tiefer fanden als HABER und FLEISCHMANN bei fast genau derselben Temperatur, die Goldwerte aber gleich, lehrt, daß es sich um zufällige Verschiedenheiten handelte, die wohl von der Verschiedenheit des Platin-

belages bei den benutzten Elektrolyten herrührten. Eine solche Verschiedenheit kann wohl bedingen, daß die Aufladung in einem Falle nicht ganz so vollständig wie im anderen ist.

Was schließlich den Einfluß einer wechselnden Wasserdampf-
beimengung auf die Sauerstoffkonzentrationskette an Platin anlangt, so
fanden wir, daß ein und derselbe konzentrierte (94 % ige) Sauerstoff,
wenn er einmal durch Wasser von 0° und ein anderes Mal durch Wasser
von 62° C gewaschen wurde, ehe er zu dem Elektrolytplättchen ge-
leitet wurde, bei 450° C Einstellungsunterschiede von 30 bis 48 Milli-
volt ergab. Dieselben lagen stets so, daß die Elektrode durch den
hohen Wasserdampfgehalt wasserstoffähnlicher wurde. Als indiffe-
rentes verdünnendes Gas hätte der Wasserdampf zwar im selben
Sinne aber quantitativ viel schwächer wirken müssen, nämlich im
Betrage von

$$0.071 \log \frac{747}{588} = 7.4 \text{ Millivolt.}$$

Die von HABER und FLEISCHMANN gefundene Abweichung zwischen
dem theoretisch erwarteten und dem experimentell gefundenen Wasser-
einfluß bei der Wasserstoffkonzentrationskette ist also auch bei Glas
wie bei Porzellan wenigstens teilweise nicht aus experimentellen,
sondern aus thermodynamischen Gründen herzuleiten und beruht auf
einer Aufnahme von Wasser durch das Glas.

§ II. Ergebnis.

Durch die voranstehende Untersuchung ist gezeigt, daß sich
bei 860° C mit Porzellan als Elektrolyt und mit Platin und Gold
als Elektrodenmaterial Wasserstoff-, Sauerstoffkonzentrationsketten
und Knallgasketten bauen lassen, deren Kraft unabhängig ist vom
Elektrodenmaterial und mit der thermodynamischen Theorie befriedi-
gend übereinstimmt. Dasselbe ist hinsichtlich des Platins als
Elektrodenmaterial für die Temperatur von 1000° C nachgewiesen
worden. Bei den Knallgasketten ist gleicher Wasserdampfgehalt der
verwendeten Gase erforderlich. Die Theorie des Wasserdampf-
einflusses wurde thermodynamisch auf Grundlage der Anschauung ent-
wickelt, daß das Porzellan gegen Wasserdampf nicht indifferent ist.
Es wurde gezeigt, daß in diesem Falle ein Kraftunterschied er-
wartet werden muß, der dem Vorzeichen nach verschieden ist, wenn
einerseits dem Sauerstoff, andererseits dem Wasserstoff Wasserdampf

von bestimmtem Beitrage beigemischt wird. Dies fand sich bestätigt. Quantitativ sollte die Kraft von Konzentrationsketten



hinter dem nach der Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2}}$$

berechneten Werte ebenso weit zurückbleiben, wie die Kraft der Konzentrationsketten



über den nach der Formel

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p'_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

berechneten Wert hinausgeht. Dies konnte nicht vollkommen erreicht werden. Die verbleibende Unstimmigkeit legen wir den von HABER und FLEISCHMANN erläuterten experimentellen Schwierigkeiten zur Last.

Schließlich wurden mit Glas als Elektrolyten die Ergebnisse von HABER und FLEISCHMANN bei 450° C bestätigt und ihnen der Nachweis hinzugefügt, daß auch bei diesem Elektrodenmaterial die von HABER und FLEISCHMANN hinsichtlich des Wasserdampfeinflusses beobachteten Abweichungen von der Theorie sich zum wenigsten teilweise durch die beim Porzellan erwiesene und thermodynamisch formulierte Wasserdampfwirkung auf den Elektrolyten erklären.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1906.

Über die Legierungen des Palladiums mit Silber.

Von

RUDOLF RUEB.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Legierungen des Palladiums mit Silber liegen folgende Angaben vor. FISCHER¹ beobachtete, daß die Vereinigung des Palladiums mit dem Silber (ebenso wie mit dem Kupfer) ohne Feuererscheinung stattfindet. Nach GRAHAM² vermindert Zusatz von Silber die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff viel weniger, wie Zusatz von Kupfer. So absorbierte beispielsweise eine Legierung aus gleichen Teilen Silber und Palladium als negativer Pol am Voltameter das 400.6fache Volumen Wasserstoff, während reines Palladium 956.3 Volumen Wasserstoff absorbierte. Nach CHENEVIX³ ist eine Legierung aus gleichen Teilen Silber und Palladium grau, härter als Silber, weicher als Eisen und hat ein spez. Gewicht von 11.29. G. WERTHEIM in seinen „Untersuchungen über die Elastizität“⁴ bestimmte den Elastizitätskoeffizienten einer Legierung von 40 % Silber und 60 % Palladium, welche damals von den Zahnärzten gebraucht wurde. Ferner sei noch hingewiesen auf die Arbeiten von A. MATTHIESSEN und C. VOGT,⁵ von J. G. MAC GREGOR und C. G. KNOTT⁶ und von J. DEWAR und J. A. FLEMING⁷, in denen unter anderem die Leitfähigkeit der Palladium-Silberlegierungen bei verschiedenen Temperaturen bis hinab zum Siedepunkt des Sauer-

¹ *Schweigg. Journ.* 51 (1827), 192.

² *Pogg. Ann.* 138 (1868), 49.

³ *Neues allg. Journ. der Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1808), 174.

⁴ *Pogg. Ann., Ergänzungsbd.*, 2 (1848), 73.

⁵ *Pogg. Ann.* 122 (1864), 19.

⁶ *Trans. Royal Soc. Edinb.* 29 (1880), 599.

⁷ *Phil. Mag.* [5] 34 (1892), 326.

stoffs bestimmt wurde, und auf die Arbeit von C. G. KNOTT und J. G. MAC GREGOR¹, in der ihr thermoelektrisches Verhalten studiert wurde.

Die Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes resp. Ausführung der Schmelzversuche geschah in derselben Weise, wie in der Mitteilung über Palladium-Kupferlegierungen angegeben ist.

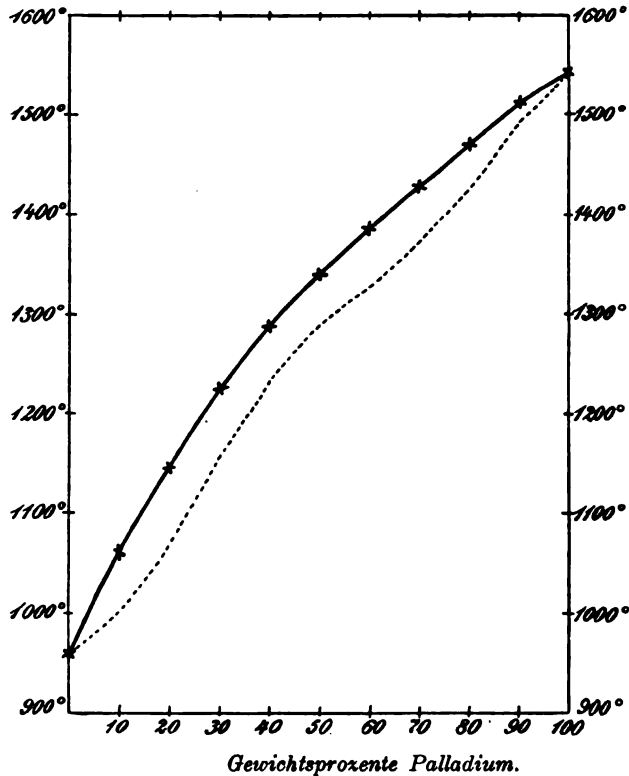


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Silberlegierungen.

Das verwendete Silber war chemisch rein. Sein Schmelzpunkt wurde zu 961° bestimmt, in guter Übereinstimmung mit der Angabe von HOLBORN und DAY², welche 961.5° angeben.

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und im Schmelzdiagramm Fig. 1 graphisch dargestellt. Die beobachteten Temperaturen des Kristallisationsbeginnes sind durch

¹ *Trans. Royal Soc. Edinb.* 28 (1879), 321.

² *Drudes Ann.* 2 (1900), 519.

Tabelle 1.

Palladiumgehalt in Gewichtsproz.	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall
0	961.5°		
10	1060	1000°	60°
20	1145	1070	75
30	1224	1159	65
40	1288	1233	55
50	1340	1290	50
60	1387	1327	60
70	1429	1374	55
80	1470	1425	45
90	1515	1495	20
100	1541		

Kreuze gekennzeichnet. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° hinunter verfolgt. Haltepunkte waren bei keiner Konzentration zu beobachten, sondern stets Kristallisationsintervalle, in denen die kristallisierte Menge sehr nahe proportional der Temperaturabnahme wuchs. Größere Unterkühlungen machten sich erst bei höheren Palladiumkonzentrationen, und auch dann in weit geringerem Grade wie bei den Palladium-Kupferlegierungen bemerkbar.

Die Gestalt der Schmelzkurve in Verbindung mit der Tatsache, daß die Abkühlungskurven keine Haltepunkte, sondern nur Kristallisationsintervalle erkennen ließen, läßt schließen, daß Palladium und Silber eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Zur Annahme einer Palladium-Silberverbindung liegt kein Grund vor.

Das Diagramm des Systems Palladium-Silber unterscheidet sich von dem des Systems Palladium-Kupfer zunächst dadurch, daß die Schmelzkurve konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt ist, und ferner durch den größeren Betrag der Kristallisationsintervalle. Der etwas unregelmäßige Verlauf der (gestrichelten) Linie, welche die Temperaturen der Endpunkte der Kristallisation miteinander verbindet, ist vielleicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, da ja die Bestimmung dieser Temperaturen mit einer viel größeren Un-

sicherheit behaftet ist, als die Bestimmung der Temperaturen des Kristallisationsbeginnes.

Das Aussehen der Schliche der Reguli stand im wesentlichen mit dem Ergebnisse der thermischen Untersuchung im Einklang.

Alle Schliche zeigten im ungeätzten Zustande ein durchaus homogenes Aussehen. Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure auf 1 Vol. Wasser) und verdünntem Königswasser boten sie das Bild eines Konglomerates von Mischkristallen mit nicht ausgeglichenen Konzentrationen. Ein fremdes Strukturelement war im Gegensatz zu den Palladium-Kupferlegierungen auch bei den mit Königswasser geätzten Schliffen nicht zu beobachten, auch dann nicht, wenn die Schliche nach erfolgter Ätzung überpoliert wurden. Fig. 3, 4 u. 6, Tafel III zeigen derartige mit Königswasser geätzte Schliche mit einem Gehalte von 30, 60 und 90 % Palladium. Die Umrisse der einzelnen Kristallpolygone zeigten die größte Ähnlichkeit mit den bei den Palladium-Kupferlegierungen beobachteten, und wie diese meist abgerundete Ecken. Nur bei einem mit Salpetersäure geätzten Schliche von 80 % Palladiumgehalt waren scharfkantig begrenzte Polygone zu beobachten. Fig. 5, Tafel III zeigt derartige bei der Ätzung hellgebliebene Kristallpolygone, die, wenn sie auch eine geringere Größe haben, doch eine große Ähnlichkeit mit den beim reinen Palladium beobachteten scharfkantig begrenzten Polygonen zeigen (siehe Fig. 2 der Figurentafel der Palladium-Kupferlegierungen). Doch mag dieses auf Zufall beruhen, denn ein Schliff mit 90 % Palladium zeigte sowohl nach dem Ätzen mit Salpetersäure wie auch mit Königswasser (Fig. 6, Tafel III) ausschließlich Polygone mit abgerundeten Ecken.

Eine Beobachtung jedoch war mit den Aussagen des Diagramms nicht recht in Einklang zu bringen. Die äußere Umgrenzung der Kristallpolygone war nach erfolgter Ätzung mit Salpetersäure heller als das Innere. Diese Erscheinung tritt schon bei einer Konzentration von 10 % Palladium andeutungsweise auf. Fig. 1, Tafel III, welche einen solchen mit verdünnter Salpetersäure geätzten Schliff darstellt, zeigt allerdings Polygone, die von einem dunklen Rande umgeben sind. Bei genauer mikroskopischer Untersuchung zeigte sich aber, daß die zwischen den einzelnen Kristallpolygonen vorhandene dunkle Berandung in der Mitte durch eine feine helle Linie in zwei Teile geteilt ist. In der Photographie ist diese helle Linie nicht zu sehen. Bei Schliffen mit einem Gehalte von 30 bis 70 % Palladium tritt diese helle Umrandung sehr scharf hervor. In

Fig. 2, Tafel III, welche einen mit Salpetersäure geätzten Schliff von 30 % Palladium darstellt, ist sie deutlich zu erkennen. Erst bei einem Gehalte von 80 % Palladium und darüber zeigen sich die Polygone in der Mitte weniger angegriffen und demgemäß dunkel umrandet (Fig. 5, Tafel III). Bei den mit Königswasser geätzten Schliffen konnte eine hellere Umrandung bei keiner Konzentration beobachtet werden (Fig. 3, 4, 6, Tafel III).

Nun lehrt das Diagramm, daß bei allen Konzentrationen sich zuerst palladiumreichere Kristalle ausscheiden müssen und da zu vermuten ist, daß die palladiumreichsten Kristalle am schwersten durch Salpetersäure angegriffen werden, so müßte man in allen Fällen eine dunkle Umrandung der Kristallpolygone erwarten. Eine Erklärung für die gegenteilige Beobachtung würde dann gegeben sein, wenn bei einem bestimmten Silbergehalte ein Minimum der Angreifbarkeit durch Salpetersäure vorhanden wäre. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden die einzelnen Schriffe gleiche Zeit lang der Einwirkung von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure ausgesetzt. Es konnte jedoch bei keiner Konzentration ein Minimum der Angreifbarkeit beobachtet werden. Das Aussehen der Schriffe deutete weit eher darauf hin, daß die Angreifbarkeit durch Salpetersäure mit steigendem Gehalte an Palladium kontinuierlich abnimmt.

Die Härte des Silbers erwies sich etwas geringer, als die des Palladiums, nach der Mohsschen Härteskala etwas unter 3. Die Härte der Legierungen stieg mit zunehmenden Palladiumgehalte allmählich bis zu der des Palladiums, welche etwa 3 betrug.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, September 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1906.

Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd.

Von

F. DOLEZALEK und K. FINCKH.

Mit 1 Figur im Text.

Die Löslichkeit des Sulfats und Oxyds des vierwertigen Bleis in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration besitzt für die Theorie der Superoxydelektroden und der Bleizelle grosse Bedeutung und gibt wichtige Aufschlüsse über die Eigenschaften dieses interessanten, zuerst von K. ELBS dargestellten Salzes. Ausserdem besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der ausserordentlich hohen Oxydationskraft des Salzes und seinem Löslichkeitsverhalten. Schliesslich ermöglicht die Löslichkeitskurve des Plumbisulfats einen sicheren Schluss auf die Löslichkeit des Bleisuperoxyds in verdünnten Schwefelsäurelösungen, die sich wegen ihrer Kleinheit der direkten Bestimmung entzieht, aber theoretisches Interesse besitzt.

Das zu den Versuchen benutzte Salz wurde nach dem Verfahren von K. ELBS gewonnen, indem Schwefelsäure von der Dichte 1.7 zwischen Bleielektroden elektrolysiert wurde. Das so erhaltene schleimige Präparat zeigte zunächst ganz unregelmässige Löslichkeitsverhältnisse, genaue Bestimmungen liessen sich hiermit nicht ausführen. Nach längerem Stehen unter Schwefelsäure von 1.7 Dichte wurde das Präparat kristallinisch. Unter dem Mikroskop liessen sich neben kleinen weissen Kristallen von Bleisulfat deutliche gelbliche prismatische Kristalle des Disulfats erkennen, welche beim Befeuchten mit Wasser in braunes Superoxyd zerfielen. Durch Impfen mit diesem kristallisierten Salz gelang es leicht, ein frisch dargestelltes Präparat zur Kristallisation zu bringen. Mit diesem Salz als Bodenkörper wurden Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration im Thermostaten bei 22° C geschüttelt, bis sich der Oxydationstiter der Lösung (nach Absitzen des Salzes) nicht mehr

veränderte. Die Titrationen wurden mit Jodkalium und Thiosulfat ausgeführt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle und in Fig. 1 wiedergegeben.

Konzentration der Schwefelsäure g H_2SO_4 im Liter 15°	ν	Löslichkeit 22°C Millimol im Liter
948	0.304	0.00
1014	0.348	1.8
1081	0.397	3.0
1098	0.407	3.9
1130	0.435	5.3
1180	0.477	14.4
1217	0.515	23.3
1253	0.558	37.2
1352	0.699	40.5
1470	0.917	23.8
1532	1.11	23.7
1631	1.54	49.6
1698	2.08	83.5
1703	2.13	88.2

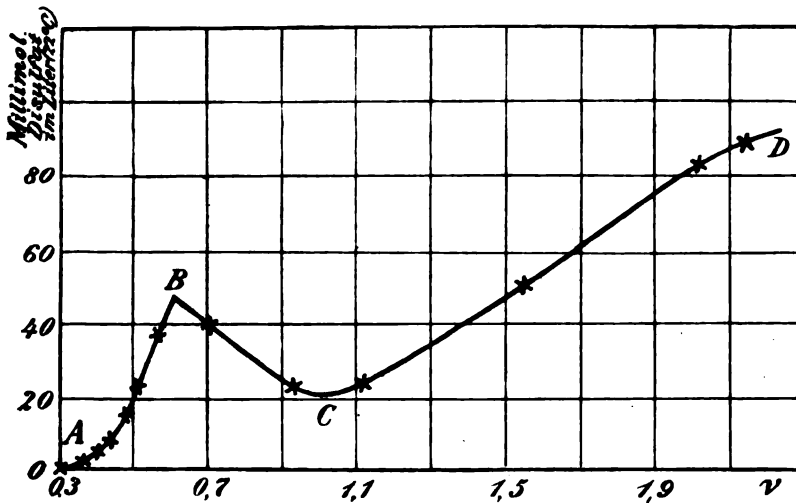


Fig. 1.

Die erste Reihe enthält die Volumkonzentration der angewandten Säure, die zweite unter der Bezeichnung ν die Konzentration ausgedrückt in Molen Schwefelsäure, welche pro Mol Wasser im Gemisch vorhanden sind. Die dritte Reihe schließlich den Gehalt der bei 22° gesättigten Lösung, ausgedrückt in Milligrammolekülen pro

Liter Säure. Als Ausgangsbodenkörper diene stets kristallinisches, neutrales Plumbisulfat. Die Löslichkeitskurve zeigt (Fig. 1) ein scharf ausgeprägtes Maximum und Minimum. In einer Schwefelsäurelösung, welche weniger als 0.32 Mole H_2SO_4 pro Mol Wasser enthält, ist eine Löslichkeit des Disulfates chemisch nicht mehr nachweisbar. Es hat dies seinen Grund darin, daß in verdünnteren Säuren der Bodenkörper, wie an den Braunfärbungen desselben zu erkennen, unter Abscheidung von Superoxyd hydrolysiert. Aus unseren früheren Untersuchungen¹ ist ebenfalls leicht zu entnehmen, daß die hydrolytische Grenzsäure für 22° C bei einer Konzentration von $\nu = 0.32$ liegt. In dem Konzentrationsgebiet von ca. $\nu = 0.6$ bis $\nu = 2.3$ behielt der Bodenkörper die anfänglich gelbliche Färbung unverändert bei, bei verdünnteren Säuren nahm er jedoch sehr schnell eine rein weiße Farbe an. Durch die frühere Untersuchung (l. c. S. 96) wurde bewiesen, daß das weiße Disulfat ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist. Die Löslichkeit des basischen Salzes muß, wie unten quantitativ gezeigt werden soll, mit zunehmender Säurekonzentration rapide ansteigen, was auch die Messungen (Stück *AB* der Kurve) deutlich zeigen. Bei dem Maximum *B* der Kurve geht das basische Salz in das neutrale über. Die Grenzsäure für diesen Übergang wurde früher (l. c. S. 94) für eine Temperatur von 11.5° C zu $\nu_0 = 0.57$ bestimmt. Der Temperaturkoeffizient ergab sich aus der Wärmetönung zu (l. c. S. 100) $\frac{\partial \nu_0}{\partial T} = 0.0019$. Bei 22° C muß daher der Übergang in das neutrale Salz erfolgen in einer Konzentration $\nu_0 = 0.57 + 10.5 \cdot 0.0019 = 0.59$, was mit der Lage des Maximums der Löslichkeit (Fig. 1) ausgezeichnet übereinstimmt. Die Löslichkeit des neutralen Disulfats (Stück *B, C, D*) zeigt den gleichen charakteristischen Verlauf wie die Löslichkeit des Plumbosulfats und anderer schwer löslicher Sulfate in Schwefelsäure. Durch die Vermehrung des SO_4 -Gehaltes tritt zunächst eine Löslichkeitsabnahme und dann später infolge von Komplexbildung eine Löslichkeitserhöhung ein. Die letztere beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Plumbisulfatschwefelsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$; wenigstens deuten die von K. ELBS und F. FISCHER² dargestellten Doppelsalze $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_3$ auf die Existenz einer solchen Verbindung hin.

¹ *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 91, Fig. 1.

² *Z. f. Elektroch.* 7 (1900), 348.

Löslichkeit von Bleisuperoxyd.

Bei der Löslichkeit des Bleisuperoxyds hat man zu unterscheiden zwischen dem amorphen, durch Hydrolyse von Plumbisalzen gewonnenen Superoxyd und dem kristallinen durch Elektrolyse oder chemische Oxydation von Bleisalzen hergestellten Superoxyd. Das erstere ist, frisch bereitet, viel reaktionsfähiger als die kristallisierte Form, zeigt auch ein um etwa 0.01 Volt höheres Oxydationspotential, geht jedoch beim Aufbewahren (besonders am Licht), bald in das gewöhnliche Superoxyd über. Beide Formen unterscheiden sich sehr stark bezüglich ihrer Löslichkeit in Schwefelsäure. Das kristallisierte Präparat löst sich nachweisbar nur in ganz konzentrierter Säure. Eine Bestimmung ergab bei 22° eine Löslichkeit von 10 Millimolen pro Liter. Solche Säure vermag jedoch (siehe oben) ca. 100 Millimole Plumbisulfat aufzunehmen, eine Sättigung an diesem ist folglich mittels derartigen Superoxyds nicht zu erreichen. Der Bodenkörper bleibt daher auch stets Superoxyd und geht nicht in das Sulfat über. In nur wenig verdünnten Säuren konnte eine Löslichkeit des chemischen und elektrolytischen Präparates nicht erhalten werden. Die Löslichkeit des durch Hydrolyse gewonnenen Superoxyds ist, falls frisch bereitet, wesentlich größer. In einer fast konzentrierten Säure (1720 g H_2SO_4 im Liter) ergab sich eine Löslichkeit von 99,5 Millimolen pro Liter (22° C). Der Wert paßt gut in die Löslichkeitskurve des Plumbisulfats (Fig. 1), auch geht der Bodenkörper langsam in Salz über. Ebenso wurde mit verdünnterer Säure (1097 g H_2SO_4 im Liter) ein der Löslichkeit des Sulfats gleichkommender Wert (4 Millimol. im Liter, 22° C) gefunden. In 3 anderen Versuchen wurden jedoch zu kleine Werte erhalten, weil sich das Superoxyd zu schnell in die schwerlösliche Form umwandelte. In Säure von geringerer Konzentration als 950 g im Liter ($\nu = 0.3$) konnte weder mit Jodkalium und Thiosulfat noch mit Oxalsäure und Permanganat eine Löslichkeit nachgewiesen werden; selbst dann nicht, wenn die Hydrolyse direkt in dieser Säure vorgenommen wurde. Nach dem Verlauf der obigen Löslichkeitskurve erscheint dies auch völlig ausgeschlossen. Demgegenüber geben jedoch K. ELBS und F. W. RIXON¹ an, daß 1 Liter Säure von der Dichte 1.070 (109 g H_2SO_4 im Liter) bei 20° von frisch dargestelltem Superoxyd noch 0.42 g, d. h.

¹ Z. f. Elektroch. 9 (1903), 268.

1 Millimol Plumbisulfat aufzunehmen vermag. Wir haben uns vergeblich bemüht, eine Erklärung für diese den unserigen völlig widersprechenden Beobachtungen zu finden.

Aus den obigen Bestimmungen für Plumbisulfat läßt sich wenigstens näherungsweise die GröÙe der Löslichkeit des Superoxyds berechnen.

Der erste Teil (*AB*) der Kurve, Fig. 1, welchem die Löslichkeit des basischen Sulfats zukommt, läßt sich zunächst durch eine einfache Gleichung darstellen. Denkt man sich zwei GefäÙe mit verschieden konzentrierter, an Plumbisulfat gesättigter Säure in Berührung mit festem basischen Salz und überführt einmal auf osmotischem Wege das Salz direkt von einer Säure in die andere, das andere Mal durch den Bodenkörper hindurch, mit Hilfe von isothermer Destillation, so kann man leicht ableiten, daÙ für das Verhältnis der Löslichkeiten c_2 und c_1 in beiden Säuren mit den Mol-Gehalten ν_2 und ν_1 in erster Annäherung die Gleichung gilt:

$$\text{konst. } RT \log^{10} \frac{c_2}{c_1} = \alpha RT \left[\log^{10} \frac{\nu_2}{\nu_1} + \frac{2(\nu_2 - \nu_1)}{2.303} \right]^1.$$

Nach Einsetzung eines gemessenen Löslichkeitswertes und Berechnung der Konstante erhält man dann sofort:

$$\log^{10} c = 0.767 + 3.935 \log^{10} \nu + 3.45 \nu.$$

Diese Gleichung gibt die Messungen ziemlich gut wieder, wie nachstehender Vergleich zeigt:

ν	c Millimol im Liter	
	gem.	ber.
0.348	1.8	1.4
0.397	3.0	3.5
0.407	3.9	4.2
0.435	5.3	6.8
0.477	14.4	13.5
0.515	23.8	24.6

Erst in der Nähe des Maximums *B* (Fig. 1) treten gröÙere Abweichungen auf. In der Grenzsäure ($\nu = 0.32$ für 22°), in welcher das basische Sulfat zu Superoxyd hydrolysiert, beträgt die Löslich-

¹ Bei der Auflösung von 1 Mol. $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden 1 Mol. Schwefelsäure verbraucht und 2 Mol. Wasser gebildet.

keit hiernach 0.82 Millimol im Liter. Da in dieser Gleichgewichtssäure sowohl basisches Plumbisulfat wie Superoxyd als Bodenkörper nebeneinander bestehen können, so muß solche Säure ebenfalls 0.82 Millimole Superoxyd (22%) zu lösen vermögen. In verdünnteren Säuren ist nur Superoxyd als Bodenkörper beständig. Für die Löslichkeit des letzteren wird eine ganz analoge Gleichung wie für das basische Salz gelten, nur ist der Faktor vor $\log v$ mit 2 zu vervielfachen, da bei der Auflösung von 1 Mol. Superoxyd doppelt so viel (2 Mole) Säure verbraucht wird, wie bei der Lösung von 1 Mol basischen Plumbisulfats. Für die Löslichkeit des Superoxyds unterhalb der Grenzsäure ($v = 0.32$) erhält man dann die Gleichung:¹⁾

$$\log c = 2.709 + 7.87 \log v + 3.45 v.$$

Die Gleichung gilt in dem Konzentrationsgebiet von 0.32 bis 0.10 Molen Schwefelsäure, unterhalb hört die in derselben enthaltene Konstante a auf, eine solche zu sein. Für die Löslichkeit des durch Hydrolyse gewonnenen Superoxyds ergeben sich hiernach folgende Größenordnungen:

$v = \text{Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}:$	0.32	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10
c (Millimol i. L., 22° C):	0.82	0.4	$7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Die Löslichkeit fällt mit der Verdünnung der Säure rapide auf unmerkliche Beträge, die sich jedem Nachweis auf analytischem Wege entziehen. Die Löslichkeit des kristallisierten, durch Elektrolyse oder Oxydation von Bleioxyd erhaltenen Superoxyds ist, wie erwähnt, noch außerordentlich viel kleiner. Auf eine Anwendung obiger Zahlen für elektrochemische Probleme werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

Oxydationspotential.

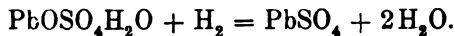
Das Plumbisulfat gehört, wie K. ELBS gezeigt, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, die wir kennen. Bei der praktischen Anwendung bietet es den Vorteil, daß das Reaktionsprodukt (Bleisulfat) als fast unlösliches Salz ausfällt; ferner überschüssiges Plumbisalz leicht

¹ Hierbei ist die Annahme gemacht, daß der Faktor „konst.“ in obiger Gleichung, dessen annähernde Konstanz (2.1) durch die Messungen in dem Konzentrationsgebiet 0.3—0.5 erwiesen, auch unterhalb 0.3 noch denselben Wert besitzt, was natürlich nur annähernd zutrifft.

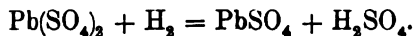
durch Erwärmen entfernt werden kann. Zahlenmäßige Angaben über die Höhe des Oxydationsvermögens liegen noch nicht vor. Wir haben daher Messungen des Oxydationspotentials der gesättigten Lösung bei verschiedenen Säurestärken ausgeführt. Das Plumbisalz wurde mit der betreffenden Säurelösung angerührt und in eine kleine Glaspfeife gefüllt, welche eine blanke Platinelektrode enthielt. Als Messelektrode kam eine, in einem besonderen Gefäße stehende Wasserstoffelektrode bekannter Konstruktion zur Verwendung. Die beiden mit der gleichen Säurelösung gefüllten Elektrodengefäße standen durch ein Heberrohr miteinander in Verbindung. Das Ganze war in einem Thermostat eingesetzt. Die Messungen wurden bei 11.5° C ausgeführt, da bei höheren Temperaturen das Plumbisalz am Platin zu schnell Sauerstoff entwickelt. Es wurden nachstehende Werte erhalten:

$\nu = \text{Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}} :$	0.5	0.6	0.7	0.8	1.2
E.M.K. (11.5°):	1.87	1.90	1.89	1.88*	1.85*

Die beiden letzten, mit einem * versehenen Werte sind gegen eine Merkuro-sulfatelektrode gemessen und auf die Wasserstoffelektrode umgerechnet, da die Schwefelsäure bei Konzentrationen oberhalb $\nu = 0.7$ in Gegenwart von Platinschwarz durch Wasserstoff reduziert wird. Das Oxydationspotential zeigt ein deutliches Maximum von 1.90 Volt und zwar bei der gleichen Säurestärke wie die Löslichkeit des Salzes (vgl. Fig. 1). Die theoretische Deutung dieser Tatsache ist nach dem Vorstehenden überaus einfach. Unterhalb $\nu = 0.57$ ist der Bodenkörper basisches Salz und die Verbrennung des Wasserstoffes erfolgt unter Wasserbildung nach der Gleichung:



Infolgedessen muß das Potential mit fallendem Wasserdampfdruck, d. h. mit zunehmender Säurekonzentration ansteigen.¹ Oberhalb $\nu = 0.57$ erfolgt die Verbrennung unter Säurebildung, entsprechend der Gleichung:



Daher sinkt die Oxydationskraft mit zunehmender Säuredichte. Die Grenzsäure, welche den Übergang des basischen in

¹ Da die Lösung an den übrigen Stoffen gesättigt.

das neutrale Salz bewirkt, ist mithin gleichzeitig diejenige, welche dem Plumbisulfat die maximale Oxydationskraft verleiht. Bei Verdünnung wie bei Konzentrierung der Säure fällt der Entwicklungsdruck des Sauerstoffs schnell ab.

Für 11.5°C war die Grenzsäure zu $\nu_0 = 0.57 \text{ Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt. Die Verschiebung pro Grad Temperaturerhöhung berechnete sich aus der Wärmetönung (l. c.) zu $\frac{\partial \nu_0}{\partial T} = 0.0019$. Für eine Temperatur von $t^{\circ}\text{C}$ erhält man mithin die stärkste Oxydationswirkung, wenn man die nach der Gleichung

$$\nu_0 = 0.55 + 0.0019 t \text{ Mol } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}}$$

berechnete Säurestärke wählt. Hieraus folgt auch, daß man Plumbisulfat, um Zersetzung zu verhüten, am besten unter ganz konzentrierter Säure aufbewahrt.

Göttingen, Institut für physik. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXXVI.

Über Wismut-Thalliumlegierungen.

Von

MASUMI CHIKASHIGE.

Mit 2 Figuren im Text.

Mehrere Forscher haben sich bereits mit den Wismut-Thalliumlegierungen beschäftigt. CARSTANJEN¹ schmolz gleiche Äquivalente beider Metalle zusammen und bekam eine rötlichgraue, kristallinische, weiche Legierung. OMODEI² stellte eine Legierung mit 30% Thallium her, deren Schmelzpunkt er zu 207° angab, und bestimmte ihre Wärmeausdehnungskoeffizienten. HEXCOCK und NEVILLE³ bestimmten die Gefrierpunkterniedrigung von Wismut durch Thallium und von Thallium durch Wismut bis zu 70 Atomprozent. Ich suchte diese Angaben zu vervollständigen, und habe dabei mein Hauptaugenmerk auf die Frage nach der Existenz von Thallium-Wismut-Legierungen gerichtet.

Zur Ausführung der thermischen Analyse wurden Mischungen von gleichem Volumen, die ungetäht 30 g wogen, in gleichen Röhren aus Jenenser Glas von 1.5 cm innerem Durchmesser geschmolzen, und die Abkühlungskurven mittels eines Thermometers mit besonders kleinem Quecksilbergefaß bestimmt. Um die Abkühlung der geschmolzenen Legierungen möglichst zu verlangsamen, wurde die Glasröhre in ein zylindrisches Sandbad von 3.5 cm Durchmesser, und dieses wieder in einen Asbestzylinder von doppeltem Durchmesser, welcher während der Abkühlung von unten durch eine mit Sand gefüllte Schale, und von oben mit einer Asbestplatte geschlossen

¹ *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 88.

² *Atti della R. Accad. dei Fisiocritici* [4] 2, 15.

³ *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 888; 65 (1894), 31.

Tabelle 1.
Wismut-Thalliumlegierungen.

Zeichen	Tl-Gehalt in Gew.-Proz.	Temperatur d. Beginns der Kristallisation	$\Delta z \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur d. eutektischen Kristallisation	$\Delta z'$ in Sekunden
<i>A</i>	0.00	269.2	543.0	—	—
	1.00	264.8	500.3	194.1	20
	10.00	234.8	220.3	195.1	180
<i>B</i>	20.00	—	—	195.4	390
	30.00	205.6	194.6	193.9	147.5
	38.00	210.0	264.7	193.3	65
	35.00	211.0	322.9	187.0	15
<i>C</i>	37.00	211.7	364.0	—	—
	40.00	209.8	299.0	182.4	10
	45.00	208.9	216.0	185.8	70
	50.00	190.9	88.3	185.4	180
<i>D</i>	53.00	—	—	185.9	295
	60.00	216.0	55.5	184.6	90
	65.00	237.9	96.0	184.4	15
	70.00	255.7	177.4	—	—
	80.00	288.6	230.8	—	—
	85.00	298.1	318.8	—	—
	87.50	301.5	332.1	—	—
	88.75	303.5	345.9	—	—
<i>E</i>	90.00	302.3	320.6	—	—
	92.50	298.2	71.7	297.2	76
<i>F</i>	93.00	—	—	(297.2)	—
	94.00	299.2	304.3	—	—
	95.00	299.1	292.4	—	—
	97.50	300.5	297.0	—	—
<i>G</i>	98.50	301.9	305.5	—	—
	99.25	301.3	339.2	—	—
	99.50	301.5	304.5	—	—
<i>H</i>	100.00	301.0	278.1	—	—

wurde, gebracht. Für Homogenität der Schmelzen wurde durch sorgfältiges Umrühren vor der Abkühlung Sorge getragen, und um Oxydation des Tl zu vermeiden, wurden die Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Hierzu wurde das zur Untersuchung benutzte Thermometer bis zu 200° mit einem korrigierten Thermometer verglichen und ferner die Schmelzpunkte des Sn, Bi und Tl bestimmt.

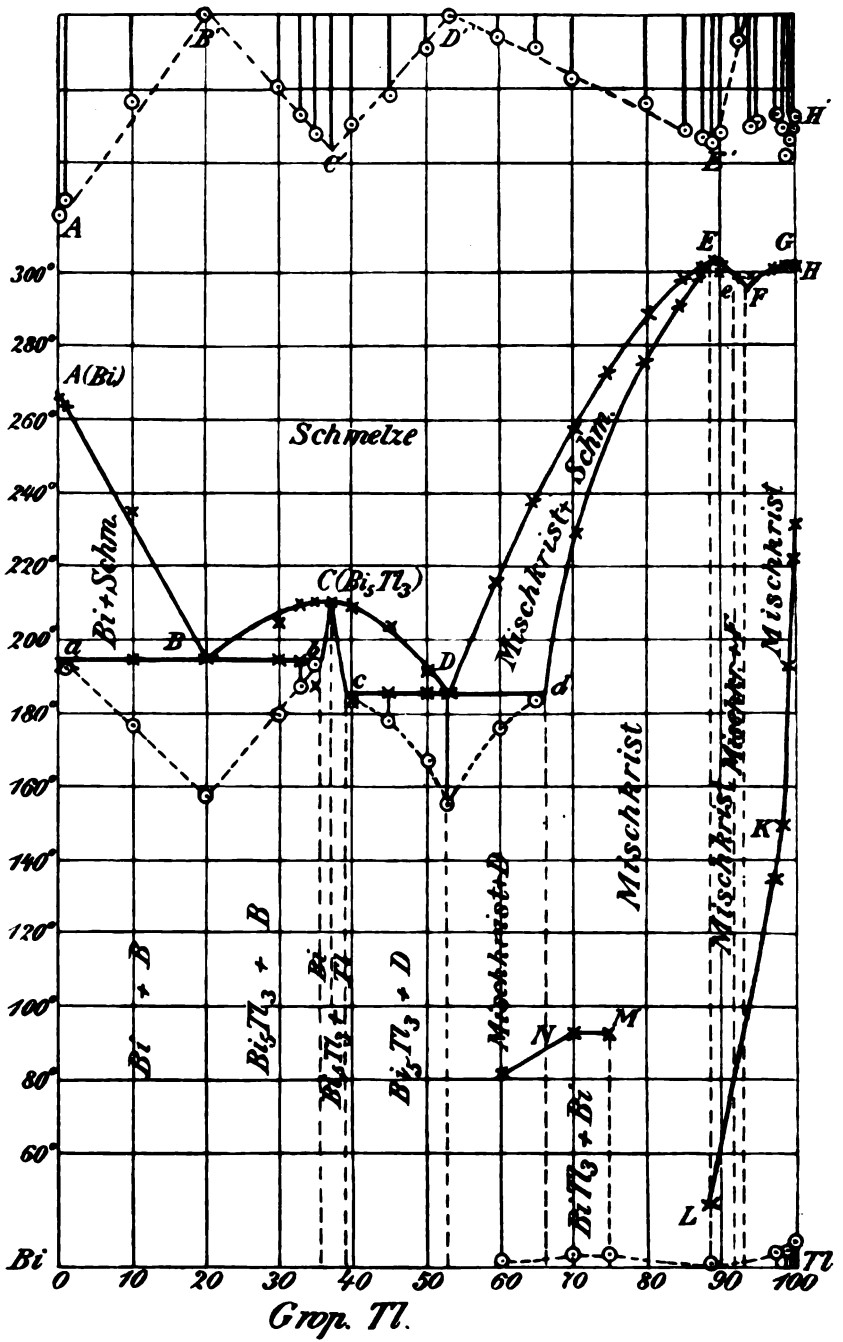


Fig. 1.

Das auf Grund dieser Beobachtungen entworfene Zustandsdiagramm der Wismut-Thallium-Legierungen ist in Fig. 1 wiedergegeben. Auf den eutektischen Horizontalen aBb und cDd ist die Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation aufgetragen, und auf der Konzentrationsachse (oben im Diagramm) ist das Produkt aus der Zeitdauer und der Abkühlungsgeschwindigkeit der primären Ausscheidung verzeichnet. Die Temperaturen (durch Kreuze bezeichnet) sind im Maßstabe $2^\circ = 1 \text{ mm}$, und die Zeitdauer (durch Kreise bezeichnet) in dem Maßstabe von 20 Sekunden = 1 mm wiedergegeben.

Mit zunehmendem Thalliumgehalt sinkt von 0 bis 20% die Temperatur der primären Ausscheidung der Bi-Kristalle auf der geraden Linie AB . Wismut bildet keine Mischkristalle mit Tl, sondern es scheidet sich, bis die Temperatur auf die des Punktes B gesunken ist, reines Bi aus, wo dann die eutektische Kristallisation beginnt. Daß in diesem Gebiete keine Mischkristalle beider Metalle existieren, folgt aus der Tatsache, daß die Zeitdauer auf der eutektischen Horizontalen aBb bei der Konzentration 0% Tl Null wird, und aus der Beobachtung, daß die Legierung mit 1% Tl noch das Eutektikum B enthält.

Von 20% Tl an beginnt mit zunehmendem Thalliumgehalt die Temperatur der primären Ausscheidung der Kristalle allmählich zu steigen, bis sie zwischen 35% und 40% Tl ein Maximum, welches der Verbindung mit der Formel Bi_5Tl_3 mit 37% Tl entspricht, erreicht. Daß das Maximum der Zeitdauer dieser primären Kristallisation bei 37.3% liegt, spricht also für die Formel Bi_5Tl_3 . Die Verbindung Bi_5Tl_3 schmilzt bei 211.7° , ist weich und ziemlich schwer zu polieren. Die frischpolierte Oberfläche ist hellgrau, läuft aber schnell gelb an. Bei längerem Liegen an der Luft oxydiert sich die Verbindung und bedeckt sich mit einem weißen Pulver. Bringt man den Schliff in einen Exsikkator mit 50% iger Schwefelsäure, so kann man bei 80-facher Vergrößerung auf der frischen Schlifffläche keinerlei Zeichnung erkennen. Da das Eutektikum schon bei 36% Tl fehlt, muß die Verbindung Bi_5Tl_3 mit Bi Mischkristalle bilden. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls b ergibt sich aus der Zeitdauer der Kristallisation zu 35.5% Tl. Die von OMORI untersuchte Legierung mit 30% Tl ist keine Verbindung, da sie noch das Eutektikum b enthält. Die von ihm gegebene Temperatur der primären Ausscheidung der Kristalle, 207° , stimmt gut mit der von mir gefundenen, 205.6° , überein. Die Kristalle der

Verbindung Bi_5Tl_3 nehmen aber nicht nur Bi, sondern auch Tl auf. Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles c liegt, der Extrapolation aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nach zu urteilen, bei 38.5% Tl. Zwischen 35.5% bis 38.5% Tl haben wir also eine Reihe von Mischkristallen, einerseits Lösungen von Bi, andererseits Lösungen von Tl in der Verbindung Bi_5Tl_3 .

Von 37.0% Tl an beginnt die Temperatur der primären Kristallisation wieder zu fallen, bis der Tl-Gehalt auf 53% gestiegen ist, und die Menge der Verbindung Bi_5Tl_3 nimmt allmählich ab. Vom Punkte D aus steigt die Temperatur des Beginnes der Kristallisation wieder bis zum Maximum bei 88.75%. Das Eutektikum D ist auf der Schlißfläche mit 70% Tl nicht mehr zu finden. Die Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation wird bei 66.3% Tl Null. Dementsprechend ist die Konzentration des gesättigten Mischkristalles d bei dieser Konzentration anzunehmen. Die Kurve dE gibt die Temperaturen des Endes der Kristallisation. Ihre Ordinaten sind durch die Temperaturen der Wendepunkte plus der Temperaturdifferenz: Temperatur des Beginnes der Kristallisation minus Temperatur des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve des Tl, bestimmt worden. Es ist merkwürdig, daß HEYCOCK und NEVILLE weder den eutektischen Punkt D noch das Maximum bei C gefunden haben. In ihrem Diagramm läuft die Kurve ED vom Punkte E auf den Punkt C hin zu. Dagegen fand ich in den Hauptpunkten eine Übereinstimmung mit den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE bei Tl-reicheren Schmelzen. HEYCOCK und NEVILLE fanden auf der Schmelzkurve zwei Maxima bei E und G . Das Maximum bei E (Fig. 2) liegt nach ihnen zwischen 86 und 85.5% Tl bei 303.7°, während es nach meinen Beobachtungen zwischen 87.5 und 90%, und zwar ungefähr bei 88.75% und 303.5°, liegt. Das zweite Maximum fanden HEYCOCK und NEVILLE zwischen 97.5 und 99.2% bei 301.4°, während ich es zwischen 98.5 und 99.5% bei 301.9° fand. HEYCOCK und NEVILLE meinten, daß der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve bei Tl-reichen Schmelzen auf die Gegenwart von Beimengungen im Tl zurückgeführt werden kann. Das von mir benutzte Tl enthielt aber nicht mehr als 0.1% Eisen, ebenso fand ich im Wismut eine noch geringere Menge Eisen. Es scheint daher die Möglichkeit, den eigentümlichen Verlauf der Schmelzkurve auf die Wirkung von Beimengungen zurückzuführen, ganz ausgeschlossen.

Die Verhältnisse bei der Kristallisation dieser Schmelzen

scheinen wie folgt zu liegen. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 87.5, 88.75 und 90.0% Tl sind denen eines chemisch-homogenen Stoffes sehr ähnlich, die Kristallisationsintervalle sind also hier verschwindend klein, und die Schliffflächen der Reguli sind ganz homogen. Auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 92.5% Tl ist die primäre Kristallisation von der sekundären deutlich zu unter-

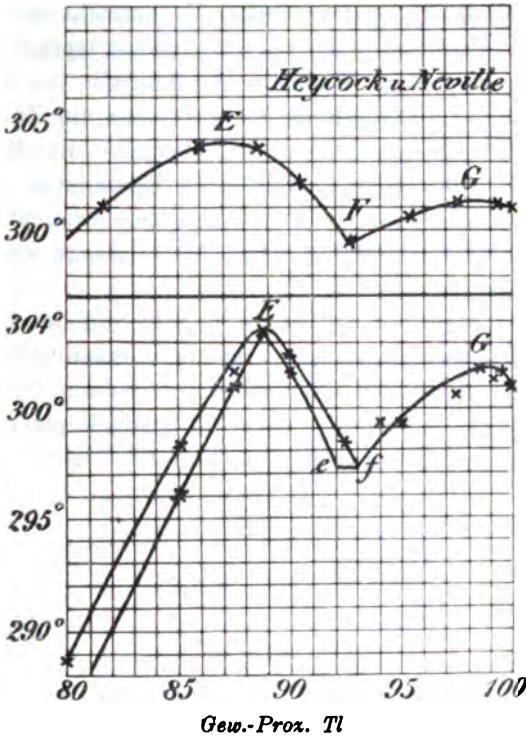


Fig. 2.

scheiden, und auf der Schlifffläche dieses Regulus ist dementsprechend eine primär gebildete Kristallart von einem Eutektikum zu unterscheiden. Schließlich unterscheiden sich die Abkühlungskurven der Legierungen mit mehr als 93% Tl von der des reinen Tl nicht, das Kristallisationsintervall ist also hier wieder so klein, daß es nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann, und die Struktur der Reguli ist homogen. Diese Beobachtungen gibt das Diagramm Fig. 2 wieder. Beim Maximum *E* wird das Kristallisationsintervall Null. Den Punkten *e* bei ca. 92% und *f* bei ca. 93%

entsprechen die Zusammensetzungen der beiden gesättigten Mischkristalle, der Horizontalen ef , also eine Mischungslücke. Vom Punkte f an fallen schliesslich die Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation zusammen.

Die Schmelze mit dem maximalen Schmelzpunkt E enthält 88.75%, während die Formel BiTl_8 auch 88.75% Tl fordert. Das zweite Maximum liegt bei 98.5% Tl und würde einer ganz merkwürdigen Formel, BiTl_{88} , entsprechen. Es entsteht die Frage, ob diese beiden Maxima chemischen Verbindungen entsprechen? Würde es sich hier um chemische Verbindungen handeln, so wäre zu erwarten, dass auf der Umwandlungskurve, welche die Zustandsfelder von α - und β -Tl voneinander trennt, ebenfalls die Maxima, bei denen sich die Umwandlungen bei einer bestimmten Temperatur vollziehen, auftreten, was nicht der Fall zu sein braucht, wenn hier eine Reihe von Mischkristallen, deren Schmelzkurve ein Maximum besitzt, vorliegt.

Der Umwandlungspunkt¹ des α - in β -Tl und der Einfluss von Bi-Zusätzen auf denselben wurde mit einem Quecksilberthermometer, das in 30 g der Legierung eingeschmolzen und dann der Abkühlung überlassen wurde, bestimmt. Die den Abkühlungskurven entnommenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Tl-Gehalt in %	Umwandlungstemperatur in °	$\Delta z \frac{dt}{dz}$
100	231.8	67
99.5	202.1	63
99.25	192.5	62
98.5	149	41
97.5	135	40
95	—	—
94	—	—
88.75	47	8
80	—	—
75	92.7	33
70	92.2	33
60	81	16

Aus der Erniedrigung des Umwandlungspunktes des Tl durch Bi-Zusatz berechnet sich die Umwandlungswärme zu 0.89 cal. pro

¹ Z. anorg. Chem. 45, 37; 50, 128.

1 g Tl. Aus den Verhältnissen der Produkte¹ von Kristallisationsdauer mal Abkühlungsgeschwindigkeit zu dem Produkt Umwandlungsdauer mal Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet sich bei Annahme der Schmelzwärme des Tl zu 5.12 cal.² die Umwandlungswärme zu 0.85 cal. pro 1 g Tl.

Von 100 bis 97.5% Tl sind die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven sehr deutlich zu erkennen, dann konnten bei 95 und 94% Tl dieselben nicht mehr aufgefunden werden, auch wenn 50 g der Legierung bis 0° untersucht wurden. Jedenfalls entspricht dem Maximum *G* auf der Schmelzkurve nicht ein Maximum auf der Umwandlungskurve, sondern die Umwandlungstemperatur fällt mit steigendem Bi-Gehalt, und deshalb entspricht diesem Maximum auch nicht eine chemische Verbindung.

Bei 88.75% Tl fand sich auf der Abkühlungskurve ein nicht deutlich ausgeprägtes Umwandlungsintervall, dessen Existenz dagegen spricht, den Mischkristall *E* mit dem maximalen Schmelzpunkt 303.5 als eine chemische Verbindung anzusprechen.

Schließlich fanden sich auf der Abkühlungskurve der Legierungen mit 75.70 und 60% Tl noch deutliche Umwandlungspunkte, welche vielleicht auf die Bildung der Verbindung BiTl₃ aus den Mischkristallen von 74.6 bis 66.3% Tl zurückzuführen sind.

Bi und Tl bilden also sicher eine Verbindung von der Formel Bi₃Tl₃, welcher ein Maximum auf der Schmelzkurve entspricht, den beiden anderen Maxima der Schmelzkurve bei 88.75 und 98.5% Tl entsprechen keine Verbindungen, da die Umwandlungen, welchen diese Kristalle unterliegen, sich nicht wie bei chemischen Verbindungen vollziehen. Aus den Mischkristallen zwischen 74.6 und 66.3% Tl scheint sich bei 90° die Verbindung BiTl₃ zu bilden.

Herrn Professor G. TAMMANN spreche ich für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

¹ *Z. anorg. Chem.* 43, 219.

² *Journ. Chem. Soc.* 65, 81.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.

Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Von

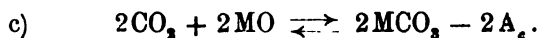
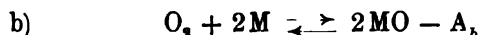
F. HABER und F. FLEISCHMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Unsere Versuche knüpfen an Beobachtungen von HABER und TOLLOCZKO¹ an, welche die Einwirkung von Sauerstoff und Kohlensäure auf Erdalkalichloride:



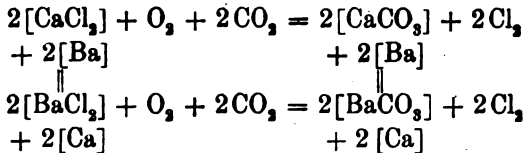
beschrieben haben. Man kann diese Reaktion auffassen als ein Zusammengreifen dreier Dissoziationen:



Die Reaktionsenergie des Vorganges 1 ergibt sich durch Addition von $a + b + c$ zu $2\text{A}_a - \text{A}_b - 2\text{A}_c$. Je nachdem wir das eine oder andere Erdalkalimetall wählen, wird die Reaktionsenergie des Gesamtvorganges und zugleich die der Teilvorgänge a, b, c eine andere sein. Aber es ist zu vermuten, daß beim Übergang vom einen zum anderen Erdalkalimetall die Änderung der Reaktionsenergie sowohl beim Gesamtvorgang als bei den Teilvorgängen annähernd gleich sein wird da Änderung der Wärmetönung. Diese Vermutung gründet sich auf die Erfahrung, daß beim Umsatz fester Stoffe mit festen Stoffen zu festen Stoffen, die wir kurz „feste“ Reaktionen nennen wollen, Wärme und Arbeit annähernd gleich sind, insbesondere wenn die beteiligten Stoffe keine feste Lösungen

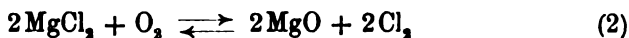
¹ Z. anorg. Chem. 41, 407.

bilden. Denn wir können ja, wie wohl ohne längere Erläuterung ersichtlich ist, den Übergang von einem zum anderen Erdalkalimetall in der Gesamtgleichung wie in den Einzelgleichungen durch feste Reaktionen bewirkt denken. Bezeichnen wir den festen Zustand durch eckige Klammern, so erhalten wir z. B.:



Ähnlich lassen sich die anderen Übergänge von einem Erdalkalimetall zum anderen durch feste Reaktionen formulieren. Aus dem Studium der Werte bei einem der Alkalimetalle lassen sich also diejenigen bei den anderen Alkalimetallen vorhersehen. Voraussetzung dabei ist allerdings, daß keine Störung durch Dazwischenkunft fester Oxychloride oder basischer Karbonate eintritt, was von Fall zu Fall zu prüfen ist.

Wir hielten es aus experimentellen Gründen für das zweckmäßigste, entsprechende Versuche zuerst am Magnesium durchzuführen, fanden aber alsbald, daß die für die Umsetzung nach (1) erforderliche Temperatur so hoch lag, daß der Dissoziationsdruck des Magnesiumkarbonats 1 Atmosphäre überschritt. Unter hohem Druck zu arbeiten wäre sehr mühsam gewesen, bei 1 Atm. Druck aber wirkte die Kohlensäure nur als verdünnendes Gas, indem die Reaktion sich zu



vereinfachte. Die Reaktionsenergie dieses Vorganges ergibt sich durch Addition von $a + b$ zu $2A_a - A_b$.

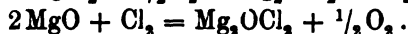
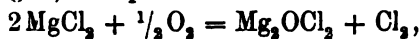
Diesen Gesichtspunkten entsprechend wurde von der Verwendung des Karbonats abgesehen und über Gemische von Magnesiumoxyd und -chlorid Chlor und Sauerstoff im Gemenge mit Stickstoff geleitet.

Die Untersuchung des Vorganges (2) bot zugleich ein technisches Interesse. Denn diese Reaktion bildet die Grundlage eines Prozesses, den PECHINEY ehemals angegeben und ausgeführt hat, um von der Ammoniaksodafabrikation abfallendes Chlormagnesium nutzbar zu machen. Allerdings besteht keine genaue Übereinstimmung, da PECHINEY absichtlich ein basisches Chlorid benutzte und die Ein-

wirkung von Wasserdampf nicht ausschloß. Die Veränderung, welche die Gegenwart von Wasserdampf auf die Zusammensetzung der gasförmigen Phase zu üben vermag, läßt sich leicht übersehen, insofern Chlor und Sauerstoff, wenn sie bei hoher Temperatur mit Wasserdampf zusammentreten, das wohlbekannte Gleichgewicht



herzustellen streben. Was das basische Chlorid anlangt, so kam es für unsere Versuche nur insofern in Betracht, als es etwa unabsichtlich entstand und das nach (2) erwartete Gleichgewicht veränderte. Seine Wirkung aber mußte sich dann darin aussprechen, daß wir für die Gleichgewichtskonstante nach (2) verschiedene Werte fanden, je nachdem wir von Chlorid und Sauerstoff oder von Oxyd und Chlor ausgingen, entsprechend den verschiedenen Gleichungen



Fanden wir aber von beiden Seiten dieselbe Gleichgewichtskonstante, so war das Oxychlorid entweder nicht zugegen oder ohne Einfluß¹.

Die Ausführung der Gleichgewichtsbestimmungen war schwierig, weil alle Kautschukverbindungen des Chlors wegen vermieden und bei vollkommenem Ausschuß von Feuchtigkeit gearbeitet werden mußte. Als besonders störende Erscheinung ergab sich, daß das wasserfreie Magnesiumchlorid- und Oxydgemenge bei der Erhitzung im gemischten Chlor- und Sauerstoffstrom alle verfügbaren Gefäßmaterialien angriff, mit denen es in Berührung gebracht wurde. Metalle waren des gasförmigen Chlors wegen nicht zu verwenden. Quarz wurde rasch zerstört, Glas und Porzellan langsam verändert. Verschiedene Porzellanrohre zeigten sich verschieden widerstandsfähig. Während manche ein erhebliches Destillat von Aluminiumchlorid — offenbar aus der doppelten Umsetzung von Aluminiumsilikat und Magnesium-

¹ Es läßt sich das leicht an der Hand der Theorie weiter entwickeln. Die drei Gleichungen:

$$\text{a) } 2\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \quad K = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} e(a)}{p_{\text{Cl}_2}(a)}$$

$$\text{b) } \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \quad K' = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} e(b)}{p_{\text{Cl}_2}(b)}$$

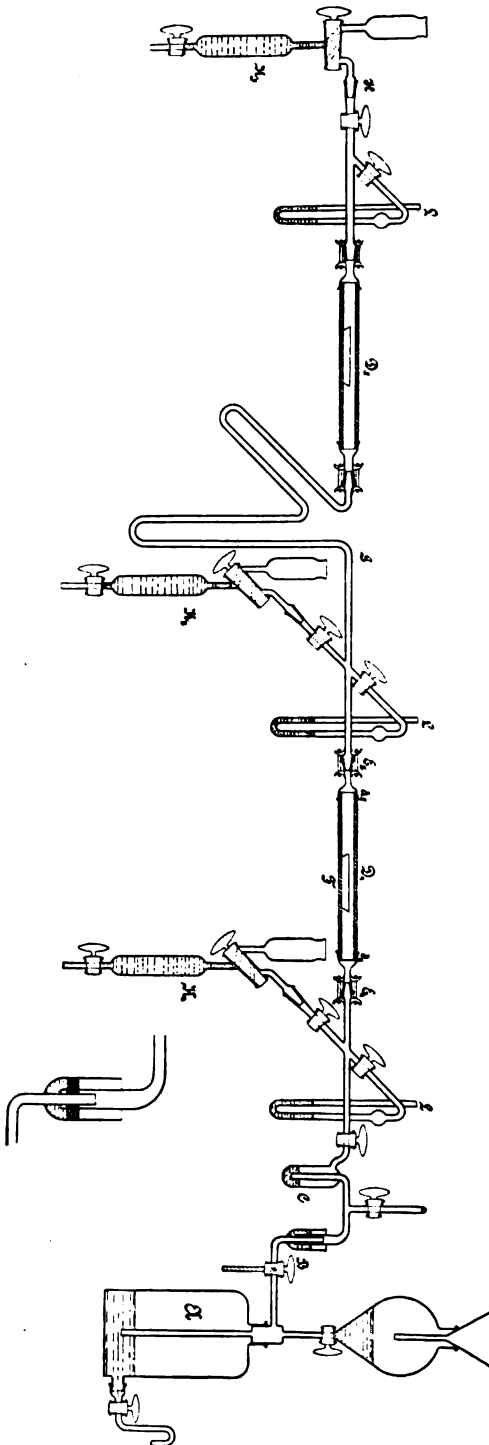
$$\text{c) } 2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2, \quad K'' = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2(e)}{p_{\text{O}_2}(e)}$$

lassen sich nämlich zu einem isotherm reversiblen Zyklus verbunden denken, aus welchem folgt:

$$K \cdot K' \cdot K'' = 1.$$

chlorid hervorgegangen — lieferten, zeigten andere nur geringe Veränderung. Versuche, bei denen erheblicher Angriff des Gefäßmaterials eintrat, wurden verworfen. Die Versuchsanordnung und Arbeitsweise versteht sich leicht an der Hand beifolgender Figur. Das zur Verwendung bestimmte Gasgemisch wurde in einem 2 l fassenden Glasgasometer über konz. Schwefelsäure aufgespeichert. Es passierte beim Austritt aus diesem Behälter den beweglichen Verschluss *B* und trat durch einen mit konz. Schwefelsäure beschickten Blasenähler *C* in das Porzellanrohr *D*. Der bewegliche Verschluss stellt eine der von ENGLER und NASSE vor langer Zeit beschriebenen Verbindungen mit Quecksilberdichtung dar¹. Über dem Quecksilber befand sich eine Schicht Weichparaffin, um zu verhüten, daß das Quecksilber von dem chlorhaltigen Gasstrom angegriffen wurde. Diese Maßnahme ist nicht vollkommen zureichend, um einen Angriff des Quecksilbers zu vermeiden, aber sie vermindert denselben auf einen sehr geringen Betrag. Das Porzellanrohr war an den Enden *d*₁ *d*₂ konisch angeschliffen, so daß jedes Ende in das entsprechend geschliffene Ende eines Glasstückes paßte. Diese Schliffe wurden noch mit Wasserglas verstrichen, so daß Glasansatz und Porzellanrohr völlig dicht, aber zugleich untrennbar fest zusammenhingen. Zum Auseinandernehmen der Apparatur dienten dann die Glaschliffe *E*₁ und *E*₂. Mit Hilfe einer KUNDRSchen Glasfeder *G* war an das erste Porzellanrohr ein zweites *D*₂ angeschlossen. Drei mit Schwefelsäure gefüllte Manometer *L*, *L*, *L* erlaubten den Druck vor, zwischen und hinter den Porzellanröhren zu bestimmen und ihn mit Hilfe von Glashähnen, die sich im Gasweg befanden, so zu regulieren, daß er überall nur äußerst wenig den atmosphärischen Druck übertraf. Durch mit Schliffstücken angesetzte 150 ccm fassende Gaspipetten *K* konnten vor, zwischen und hinter den Porzellanröhren Gasproben abgenommen werden. Diese Gaspipetten waren mit starker Jodkaliumlösung gefüllt und tropften langsam in enghalsige Flaschen aus, in welche ihre lange untere Auslaufspitze tief hineinragte. In jedem der Porzellanrohre befand sich ein großes Porzellanschiff, welches mit Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid gefüllt war. Das Oxyd war leicht rein käuflich zu erhalten, das wasserfreie Chlorid wurde aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen im Salzsäurestrom in einem ROSESchen Tiegel nach HEMPEL bereitet. Dieses wasserfreie Chlorid liefs sich trotz aller Sorgfalt und Eile nicht mit

¹ Rechts unten in der Figur ist diese Anordnung durch eine kleine Sonderskizze verdeutlicht.



dem Oxyd mischen und im Schiffchen in die Rohre bringen, ohne etwas Feuchtigkeit anzuziehen. Deshalb wurde vor dem Beginn des Versuches, während und nachdem beide Öfen auf die Versuchstemperatur gebracht wurden, ein rascher Strom mit Schwefelsäure getrockneten, zuvor über glühendem Kupfer gereinigten Stickstoffes durchgeschickt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Darnach wurde das Versuchsgas durch den Apparat geleitet und zwar in sehr langsamem Strome. Die austretenden Gase bestanden zunächst natürlich wesentlich aus Stickstoff. Nachdem derselbe verdrängt war, wurde die Gaspipette *K*, an den Schliff *H* gesetzt und die Gase gesammelt. Gleichzeitig wurde vor dem ersten Rohre *D*₁ mit dem Abziehen einer Probe begonnen. Auf die Entnahme der Gasprobe in der Mitte wurde bei den im folgenden angeführten Versuchen verzichtet, nachdem

vorangehende Versuche gelehrt hatten, daß im allgemeinen im ersten Rohr das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Die Geschwindigkeit der Gase mußte sehr klein gewählt werden, ca. 18 ccm pro Stunde, wodurch die Versuchsdauer sehr lang wurde. Unter diesen Umständen war die Konstanz der Temperatur in den beiden elektrischen Öfen, die mit Hilfe von Thermo-
elementen dauernd kontrolliert wurde, nur dadurch zu erreichen, daß eine große sonst nicht benutzte Akkumulatorenbatterie als Stromquelle verfügbar war. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn etwa 120 ccm Gas in der Gaspipette K_2 aufgefangen waren. Dann wurde diese Pipette mit starker Jodkaliumlösung und darnach mit Wasser aus dem oberen Trichter durchgespült, so daß zunächst alles etwa im Gasraume noch vorhandene Chlor absorbiert und danach alles Jod aus der Pipette entfernt wurde. Dann wurde das Jod mit $n/10$ Thiosulfatlösung titriert und der Gasinhalt der Pipette in eine geteilte BUNDESsche Bürette übergeführt, gemessen und der Sauerstoff in bekannter Art volumetrisch bestimmt. Aus diesen Daten ließen sich zunächst die Volumina von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff, die das in die Pipette K_2 eingetretene Versuchsgas zusammensetzten (bezogen auf 0° und 760 mm), berechnen. Mit Hilfe der Kenntnis des Barometerstandes konnten dann die Partialdrucke dieser drei Gase angegeben werden, deren Summe dem Gesamtdrucke, also dem Barometerstande, plus dem äußerst kleinen Überdrucke im Rohr D_2 gleich sein mußte. Entsprechend wurde bei der Analyse des Anfangsgases verfahren. Daß bei diesen Rechnungen Chlorgas gleich Sauerstoff und Stickstoff als ideales Gas behandelt wird, verursacht keinerlei Fehler, da die aus den Partialdrucken berechneten Gleichgewichtskonstanten sich auf hohe Temperaturen beziehen, bei denen Chlor nicht mehr wesentlich von dem Gesetz $p \cdot v = R T$ abweicht.

Man kann sich ein Urteil über die Genauigkeit der Versuche verschaffen, indem man die Analysen des Anfangs- und Endgases vergleicht, die wir durch die Indices a und e kennzeichnen wollen.

Für jedes Kubikzentimeter Chlor, das bei der Reaktion auftritt (oder verschwindet), muß $1/2$ ccm Sauerstoff verschwinden (oder auftreten). Die Beziehung würde nicht genau gelten, wenn wir sie auf volumetrische Chlor- und Sauerstoffbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur gründeten, weil das Chlor, wenn sein Partialdruck erheblich ist, bei gewöhnlicher Temperatur vom Verhalten des

idealen Gases merklich abweicht. Bei unserem analytischen Verfahren und der daran geknüpften Berechnung der Volumina entsteht eine solche Ungenauigkeit nicht. Mit Vernachlässigung des sehr kleinen Druckunterschiedes vor und hinter der Apparatur müßte also sein:

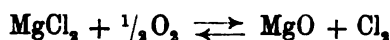
$$p_{\text{Cl}_2(a)} - p_{\text{Cl}_2(e)} \cdot \frac{p_{\text{N}_2(a)}}{p_{\text{N}_2(e)}} = 2 \left(p_{\text{O}_2(e)} \cdot \frac{p_{\text{N}_2(a)}}{p_{\text{N}_2(e)}} - p_{\text{O}_2(a)} \right).$$

Diese Gleichung wird von keinem der fünf Versuche, die im folgenden mitgeteilt sind, genau erfüllt. Zur Beurteilung der Ungenauigkeit kann man von den sechs Werten, die in der Gleichung auftreten, einen als unbekannt nehmen, ihn aus den fünf anderen berechnen und die Berechnung mit dem experimentellen Ergebnis vergleichen. Führt man dies für die drei Bestandteile des Endgases einzeln der Reihe nach durch, so sollte man einen systematischen Fehler erkennen, der z. B. in vorzeitigem Beginn der Gas- aufsammlung, ehe das Versuchsgas den Stickstoff aus dem Apparat genügend verdrängt hat, oder in einem Verlust an Chlor durch Übergang dieses Gases an das Paraffin und Quecksilber der beweglichen Verbindungen bestehen könnte. Die Zahlen weisen aber auf einen solchen Fehler nicht hin. Am besten erscheint es, die Ungenauigkeit als Abweichung im Partialdruck des Endstickstoffs auszudrücken, weil ihr Wert dann bei den einzelnen gleich sorgfältig ausgeführten Versuchen annähernd gleiche GröÙe annimmt und weil im Stickstoffwerte, der indirekt (aus der Differenz) ermittelt ist, die Fehler der direkten Bestimmungen der anderen Gase sich vereinigen. Die Partialdruckabweichungen beim Endstickstoff betragen, wenn sämtliche drei Bestandteile im Anfangsgas und wenn im Endgas Chlor und Sauerstoff als richtig bestimmt angenommen werden nach der stöchiometrischen Gleichung:

Nummer des Versuches .	1	2	3	4	5
Fehler d. Partialdr. in Atm.	+ 0.05	— 0.03	— 0.07	— 0.05	+ 0.03.

Die Versuche 1, 2 und 3 einerseits, die Versuche 4 und 5 andererseits sind bei derselben Temperatur gemacht und liefern untereinander übereinstimmende Werte der Gleichgewichtskonstante. Darnach ist zu schließen, daß die stöchiometrische Abweichung des Anfangs- und Endgases nicht durch fehlerhafte Analyse des Endgases bedingt ist, sondern daß dessen Zusammensetzung richtig ermittelt ist.

Es wurden Versuche bei 862, 675, 616, 586 und 438° C gemacht. Als Gleichgewichtskonstante wurde entsprechend der Gleichung



die Größe

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

berechnet. Der Index p bei der Gleichgewichtskonstante erinnert daran, daß nicht das Verhältnis der Konzentrationen, sondern der Partialdrucke als Gleichgewichtskonstante aufgefaßt ist.

Die Gleichgewichtskonstante bei 862° C ergab sich von sehr chlorreichem und sauerstoffarmem Gas ausgehend zu 0.29 und umgekehrt von sehr chlorarmem und sauerstoffreichem Gas aus zu 0.25. Die Übereinstimmung erscheint recht gut, die Zahlen beanspruchen aber kaum eine Bedeutung, da Magnesiumchlorid bei dieser Temperatur bereits wegdestilliert, so daß sich das Gleichgewicht in einem kälteren Gebiet des Ofens über dem dort kondensierten Sublimat eingestellt haben dürfte. Bei 438° C erfolgte der Umsatz zu langsam, um das Gleichgewicht erreichen zu können. Die Versuche bei 616° C wurden mit einer Sorte Porzellanröhren angestellt, die zu starker Aluminiumchloridbildung Anlaß gab und lieferten weit auseinandergehende Konstanten. Bei den beiden übrig bleibenden Temperaturen fand sich

Versuchs-Nr.	Anfangsgas			Endgas			K_p	° C
	p_{Cl_2}	p_{O_2}	$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$	p_{Cl_2}	p_{O_2}	$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}}$	$\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)$	
1	0.70	0.06	11.66	0.60	0.11	5.45	0.30	675
2	0.48	0.11	4.36	0.54	0.08	6.75	0.28	675
3	0.17	0.16	1.06	0.39	0.04	9.75	0.24	675
4	0.18	0.11	1.68	0.39	0.03	13.0	0.18	586
5	0.70	0.06	11.66	0.65	0.08	8.12	0.18	586

Nehmen wir für 675° C den Wert 0.25, so folgt mit dem Wert 0.18 für 586° C die Wärmetönung Q bei konstantem Druck für die Mitteltemperatur von 630° C nach van't Hoff's bekannter Gleichung:

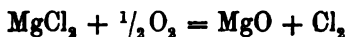
$$\ln \frac{0.18}{0.25} = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{859} - \frac{1}{948} \right)$$

$$Q = - 5736 \text{ g} \cdot \text{cal.}$$

Der thermochemische Wert für die Reaktionswärme bei Zimmertemperatur beträgt nach BERTHELOT

$$Q = - 7800 \text{ g} \cdot \text{cal.}$$

Die Übereinstimmung wird besser, wenn man beachtet, daß die Wärmetönung der betrachteten Reaktion



mit steigender Temperatur unzweifelhaft abnimmt. Es liegt dies an den spez. Wärmen der beteiligten Stoffe. Wir setzen an der Hand des Kopp'schen Gesetzes den Anteil, den die spez. Wärme des Magnesiums an der spez. Wärme von MgO und MgCl₂ nimmt, gleich und kennzeichnen die spez. Wärme fester Stoffe dadurch, daß wir eckige Klammern benutzen. Dann ist die spezifische Wärme der beim Umsatz verschwindenden Stoffe

$$C_{[\text{Cl}_2]} + \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}.$$

Die spez. Wärme der beim Umsatz entstehenden Stoffe ist:

$$C_{[\text{O}]} + C_{\text{Cl}_2}.$$

Die Differenz beider ergibt sich:

$$(C_{[\text{Cl}_2]} - C_{\text{Cl}_2}) - (C_{[\text{O}]} - \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}) = 3.7$$

indem wir setzen:

$$\begin{aligned} C_{[\text{Cl}_2]} &= 12.8 \quad \text{nach KOPP} \\ C_{\text{Cl}_2} &= 8.58 \quad \text{,, REGNAULT}^1 \\ C_{[\text{O}]} &= 4.0 \quad \text{,, KOPP} \\ \frac{1}{2} C_{\text{O}_2} &= 3.48 \quad \text{,, REGNAULT}^1. \end{aligned}$$

Nun ist aber nach KIRCHHOFF

$$\frac{Q_T - Q_{T'}}{T - T'} = (C_{[\text{Cl}_2]} - C_{\text{Cl}_2}) - (C_{[\text{O}]} - \frac{1}{2} C_{\text{O}_2}) = 3.7.$$

Setzen wir

$$\begin{aligned} Q_{18} &= - 7800 \\ T &= 291^\circ \text{ abs.} \\ T' &= 903^\circ \text{ abs.,} \end{aligned}$$

¹ Entnommen aus HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, Seite 198.

so folgt für die Wärmetönung bei 630° C

$$Q_{630} = -5540 \text{ g} \cdot \text{cal}$$

in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Es ist nun im Sinne der Eingangsüberlegungen von Interesse, die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur für ein größeres Temperaturbereich anzugeben.

Eine vielfach erprobte Näherung zur Berechnung des Dissoziationsdruckes p als Funktion der absoluten Temperatur lautet¹:

$$0 = Q - RT \ln p + 32 T.$$

Hier ist Q diejenige Wärme, welche frei wird, wenn die Verbindung dissoziiert. Wenden wir diese Formel einmal auf Magnesiumchlorid an und ein anderes Mal auf Magnesiumoxyd, wobei wir sie im zweiten Fall auf $\frac{1}{2}$ Mol O_2 , oder anders ausgedrückt, auf 1 MgO beziehen wollen, und subtrahieren wir dann den zweiten Ausdruck vom ersten, so erhalten wir

$$0 = Q_{(\text{MgCl}_2)} - Q_{(\text{MgO})} - RT \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + (32 - 16) T.$$

Da $Q_{(\text{MgCl}_2)}$ und $Q_{(\text{MgO})}$ hier nicht die Bildungs-, sondern die Zerfallswärmen der als Indizes beigefügten Stoffe bedeutet, so ist $Q_{(\text{MgCl}_2)} - Q_{(\text{MgO})}$ eine negative Zahl und wir erhalten

$$0 = -7800 - RT \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + 16 T$$

oder

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = -\frac{1710}{T} + 3.5.^2$$

¹ Siehe HASE, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, S. 71—88.

² Neuerdings hat NERNST im vierten Abschnitt seiner Abhandlung über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen (*Göttinger Nachrichten* 1906, Heft 1) einen neuen Näherungsausdruck für die Berechnung von Dissoziationsdrücken aus Dissoziationswärmen und Dissoziations Temperaturen angegeben. Wendet man diesen Ausdruck auf unseren Fall an, so berechnet sich:

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = -\frac{1710}{T} + 0.875 \log T + 1.6.$$

Man sieht leicht, daß diese Formel für $T < 150$ geringere für $T > 150$ aber größere Werte für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante ergibt, als der oben im Texte entwickelte Ausdruck. Das läßt sich auch sofort aus den numerischen Werten ablesen, die NERNST auf Seite 81 seiner Abhandlung

Für 675° C (i. e. 948° abs.) und 586° C (i. e. 859° abs.) ergibt das

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 50 \text{ bzw. } 32.4,$$

während die beobachteten Werte

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0.25 \text{ bzw. } 0.18$$

sind. Die Näherung erweist sich also als völlig unzureichend. Dies ist nicht anders zu erwarten, da die Näherung voraussetzt, daß die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur ist, während wir zuvor sahen, daß eine erhebliche Abhängigkeit und damit ein wesentlicher Einfluß der spez. Wärmen in diesem Falle besteht.

Nimmt man an, daß der Unterschied der spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen den zuvor näherungsweise gefundenen Wert 3.7 hat, so erhält man für die Wärmetönung

$$Q_T = -8900 + 3.7 T$$

und für das Gleichgewicht

$$0 = -8900 - 3.7 T \ln T + R T \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} + \text{konst. } T$$

oder

$$\log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = -\frac{1950}{T} - 1.87 \log T + \frac{\text{konst.}}{4.56}.$$

Setzt man hier die gefundenen Gleichgewichtskonstanten und die zugehörigen Temperaturen, so folgt

$$\text{konst.} = 32.$$

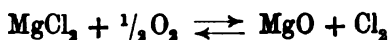
für die Quotienten aus Dissoziationswärme und Dissoziationstemperatur beim Dissoziationsdruck von 1 Atm. angibt. Da im vorliegenden Falle schon die ältere Näherung zu große Werte liefert, so gilt dies von der Nernstschen Näherung erst recht. Die Wärmetönung müßte um etwa 10000 g cal. größer negativ sein, wenn die eine oder die andere Näherung erträglich stimmen sollte. Eine solche Abweichung der Wärmetönung ist aber mit den Gleichgewichtsbestimmungen unvereinbar. Bei beiläufiger mündlicher Besprechung des Gegenstandes wies Herr NERNST darauf hin, daß seine Näherungsformel vielleicht darum den Beobachtungen nicht genüge, weil hier wo es sich um eine Differenz zweier Dissoziationen mit annähernd gleicher Wärmetönung handelt, der Einfluß der Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur nicht mehr vernachlässigt werden kann. Diesem Einfluß trägt seine Näherungsformel nicht Rechnung. (Zusatz zur Korrektur.)

Mit Hilfe dieser Beziehung wird man vorläufig die Gleichgewichte als Temperaturfunktion angeben können. Sobald genauere Werte für die spez. Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt und damit die Glieder σ_p' und σ'' in der allgemein gültigen Gleichung (siehe HABER l. c.)

$$0 = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^3 - RT \ln K_p + \text{konst. } T$$

sicherer angebbare sein werden, wird auf diesen Gegenstand zurückzukommen sein.

Vorläufig begnügen wir uns mit der Feststellung, daß das Gleichgewicht der Reaktion



entsprechend dem Ausdruck:

$$\log^{10} K_p = -\frac{1950}{T} - 1.87 \log^{10} T + 7.01$$

gefunden worden ist.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

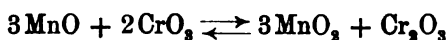
Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1906.

Über die Chromate des Nickels.

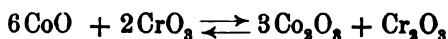
Von

MAX GRÖGER.

Die Untersuchung der aus Manganosalzlösungen¹ durch Alkalichromate gefällten Niederschläge hat mit Gewissheit ergeben, daß diese, je nach den Umständen, einen mehr oder weniger großen Teil des Mangans in höherer Oxydationsstufe enthalten. Auch in einigen aus Kobaltosalzen² unter bestimmten Bedingungen gefällten Chromaten wurden kleine Mengen des Kobalts in höherer Oxydationsstufe vorgefunden. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die Fähigkeit des Chromtrioxyds sowohl als Säureanhydrid, als auch als Oxydationsmittel auf die niederen Oxyde von Mangan und Kobalt zu wirken, herangezogen und für den Fällungsvorgang die Ausbildung von Gleichgewichten, welche den Symbolen:



und



entsprechen, als wahrscheinlich angenommen. Demnach war zu erwarten, daß auch bei der Fällung der Nickelsalze mit Alkalichromaten Niederschläge entstehen, welche einen Teil des Nickels in höherer Oxydationsstufe enthalten. Um die Berechtigung dieser Erwartung zu prüfen, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt.

Äquivalentnormale Lösungen von Nickelochlorid und Alkalichromaten wurden einmal im Volumverhältnis 2:1, eine zweites Mal im Volumverhältnis 1:2 zusammengebracht und die Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 458.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 195.

Durch Natriumchromat entstehen dabei allmählich dunkler werdende rotbraune Niederschläge, die bei mikroskopischer Prüfung alle das gleiche Aussehen zeigen: rundliche durchsichtige Körnchen.

Kaliumchromat gibt zunächst Niederschläge von gleicher Färbung und derselben mikroskopischen Beschaffenheit. Bei Anwendung eines Überschusses von Kaliumchromat wird der Niederschlag nach längerer Berührung mit der Mutterlauge gelber und zeigt dann unter dem Mikroskop neben braunen Körnchen auch gelbe Kristallnadeln.

Aus der Mischung von Ammoniumchromat- und Nickelochloridlösung scheiden sich an der Gefäßwand ganz allmählich dunkel rotbraune, in dicker Schicht fast schwarz erscheinende Krusten aus. Vollständige Ausfällung des Nickels erfolgt nur durch überschüssiges Kaliumchromat.

Die Niederschläge wurden nach Abtrennung der Mutterlauge mit möglichst wenig kaltem Wasser eben chloridfrei gewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Es wurden erhalten:

Niederschlag a) aus 1 Vol. n. NiCl_2 u. 2 Vol. n. Na_2CrO_4 nach 7 Tagen,

„	b)	„	2	„	„	1	„	„	7	„
„	c)	„	2	„	„	1	„	„	70	„
„	d)	„	1	„	„	2	„	n. K_2CrO_4	7	„
„	e)	„	2	„	„	1	„	„	7	„
„	f)	„	2	„	„	1	„	„	70	„
„	g)	„	1	„	„	2	„	n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	70	„
„	h)	„	2	„	„	1	„	„	70	„

Lufttrocken geworden zeigten die mit Natrium- oder Kaliumchromat erzeugten Niederschläge eine hellere, die mit Ammoniumchromat erhaltenen eine dunklere rotbraune Färbung. Die Analyse¹ der Niederschläge ergab:

	Prozente					Atomverhältnis				
	Ni	Na	K	NH_4	Cr	Ni	Na	K	NH_4	Cr
für a)	36.19	0.82	—	—	13.35	1	0.058	—	—	0.415
b)	33.04	3.34	—	—	17.26	1	0.254	—	—	0.589
c)	35.00	1.32	—	—	14.84	1	0.096	—	—	0.478
d)	29.54	—	7.24	—	19.46	1	—	0.366	—	0.742
e)	29.81	—	6.58	—	19.89	1	—	0.329	—	0.751
f)	32.84	—	4.48	—	17.36	1	—	0.206	—	0.595
g)	26.76	—	—	7.55	26.11	1	—	—	0.916	1.099
h)	35.81	—	—	1.24	14.76	1	—	—	0.122	0.463

¹ Sämtliche Beleganalysen wurden nach den schon in *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 205 beschriebenen Methoden ausgeführt, mit der einzigen Ab-

Daraus ist ersichtlich, daß alle Niederschläge basische Chromate sind, die nicht nur Nickel, sondern auch das Alkalimetall, dessen Chromat zur Fällung verwendet wurde, in nach Umständen wechselnden Mengen gebunden enthalten. Der Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge, die nur eine Woche mit jenen, die zehnmal so lang mit der Mutterlauge in Berührung geblieben waren, zeigt, daß diese sich hierdurch allmählich ändert, die Niederschläge werden basischer und zugleich alkaliärmer. Die untersuchten Niederschläge sind demnach wahrscheinlich Gemische verschiedener basischer Chromate. Von der Aufstellung bestimmter Formeln für dieselben ist deshalb abzusehen.

Beim Glühen hinterlassen die durch Natrium- oder Kaliumchromat gefällten Niederschläge einen Rückstand, aus welchem durch Wasser das gesamte Alkali als Chromat ausgezogen werden kann. Im Auszug überwiegt bei ersteren das Monochromat, bei letzteren das Bichromat des Alkalimetalles. Der wasserunlösliche Teil des Glührückstandes (NiO und Cr_2O_3) ist ein dunkelgraugrünes Pulver. Der Glührückstand der ammoniumhaltigen Niederschläge gibt an Wasser nichts Lösliches ab, bei raschem Erhitzen der ammoniumreicheren tritt Verstäubung ein (Entwicklung von N und H_2O).

In Berührung mit Wasser unterliegen alle diese Chromate der Hydrolyse, saure Chromate des Nickels und der Alkalimetalle gehen in Lösung, stärker basische Chromate bleiben als Rückstand. Zwei Niederschläge i) und k) aus gleichen Volumen (100 ccm) der äquivalentnormalen Lösungen von Nickelochlorid und Natriumchromat, bzw. Kaliumchromat in der Kochhitze gefällt, wurden mehrere Tage hindurch mit stets erneuten Mengen heißen Wassers (im ganzen 10 l) durch Dekantation ausgewaschen und dann abfiltriert. Die durch lösliche Chromate bedingte Gelbfärbung der aufeinanderfolgenden Abgüsse nahm anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer ab, völlige Farblosigkeit wurde nicht erreicht. Die Niederschläge waren durch diese Behandlung alkalifrei geworden. Lufttrocken hatten sie eine ockerbraune Farbe. Die Analyse ergab:

	Prozente		Atomverhältnis	
	Ni	Cr	Ni	: Cr
für i)	39.24	8.01	1	0.229
k)	37.59	7.97	1	0.238

weichung, daß das Nickel nicht wie Kobalt als Metall, sondern als Oxydul zur Wägung kam.

Es sind basische Nickelchromate. Ihre Zusammensetzung liegt zwischen den durch die Formeln:



und



gegebenen Grenzen.

Nun wurde untersucht, ob die Annahme zulässig ist, daß diese basischen Chromate einen Teil des Nickels in höherer Oxydationsstufe enthalten. Behandlung der Präparate mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure, welche bei den analog dargestellten Chromaten von Mangan und Kobalt die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe durch die Bildung eines unlöslichen braunschwarzen Rückstandes erkennen liefs, führt hier nicht zum Ziel, da auch die höheren Oxyde des Nickels in verdünnter Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung klar löslich sind. Keines der basischen Nickelchromate hinterläfst bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure einen unlöslichen Rückstand.

Für die stark basischen Chromate von Mangan und Kobalt wurde der Nachweis geführt, daß sie mehr wirksamen Sauerstoff enthalten als die dem Chromgehalt der Verbindungen entsprechende Menge Chromtrioxyd. Es muß somit darin ein Teil des Mangans oder Kobalts in höherer Oxydationsstufe vorhanden sein. Deshalb wurde auch für vorliegende Nickelchromate der Gehalt an wirksamen Sauerstoff direkt bestimmt und mit dem aus dem Chromgehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 0.4607 berechneten verglichen. Es ergab sich:

	w. O in	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
Direkt bestimmt	6.18	7.98	6.88	9.00	9.18	8.05	12.03	6.82	3.72	3.70	
Berechnet	6.15	7.95	6.84	8.97	9.16	8.00	12.03	6.80	3.69	3.67	

Für die Annahme eines höheren Nickeloxyds in den untersuchten Niederschlägen liegt demnach kein Grund vor.

Daß aus normalen Nickelsalzen und Chromaten basische Chromate sich bilden, hat seinen Grund wieder darin, daß Nickelmonochromat nur bei gleichzeitiger Gegenwart freier Chromsäure in Lösung bleiben kann. Eine Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch andauerndes Schütteln von alkalifreiem basischem Nickelkarbonat (aus Chloridlösung durch überschüssiges Ammoniumkarbonat gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen) mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Normalchromsäurelösung und darauf-

folgender Filtration dargestellt worden war, enthielt Nickel und Chrom im Molekularverhältnis $\text{NiO}:\text{CrO}_3 = 1:1.193$. Diese grünlich-gelbbraune Lösung schied beim Erwärmen einen ockerbraunen Niederschlag aus, der beim Erkalten nicht wieder ganz in Lösung ging. Auch bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen hinterließ sie einen rotbraunen Rückstand, der in Wasser nicht mehr vollständig löslich war.

Die bei der mikroskopischen Prüfung der Präparate gemachte Wahrnehmung, daß nur in dem aus Kaliumchromatüberschuß gefällten Niederschlag d) neben den kleinen rundlichen Körnchen, welche auch alle übrigen Niederschläge enthielten, einzelne Kristalle vorkamen, ließ erwarten, daß bei Anwendung konzentrierterer Lösungen des Kaliumchromats ein einheitliches kristallisiertes Doppelchromat sich gewinnen lasse. Deshalb wurde in dreifachnormale Kaliumchromatlösung das halbe Volum normaler Nickelochloridlösung unter Umrühren eintropfen gelassen. Es entstand zunächst ein rotbrauner voluminöser Niederschlag, allmählich aber wurde dieser unter der Mutterlauge gelb und kristallinisch. Bei fortlaufender mikroskopischer Beobachtung zeigte sich, daß die kleinen braunen Körnchen, die im Niederschlag kurz nach der Fällung in überwiegender Menge vorhanden waren, allmählich verschwanden und an ihre Stelle durchsichtige gelbe Kristallnadeln und büschelige Aggregate solcher traten. Nach einer Woche war die Umwandlung beendet. Der Niederschlag wurde hierauf auf gehärtetem Filter vor der Pumpe abfiltriert und abgesaugt und, ohne ihn auszuwaschen, auf poröser Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit. Lufttrocken geworden hatte der Niederschlag eine eigelbe Farbe. Seine Analyse ergab:

	Prozente	Molekularverhältnis
NiO	17.94	1
K ₂ O	23.68	1.046
CrO ₃	48.52	2.019
KCl	0.57	0.032
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.29	2.148

Die Mutterlauge war nickelfrei und enthielt neben Kaliumchlorid nur Kaliummonochromat und zwar kamen darin auf 0.032 Mol. KCl, 0.064 Mol. K₂O und 0.064 Mol. CrO₃. Somit berechnet sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis:

$$\text{NiO}:\text{K}_2\text{O}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:0.982:1.955:2.148,$$

welches einem normalen Nickelkaliumchromat von der Formel

$\text{NiCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, welches bisher noch nicht beobachtet worden ist.

Dieses Salz ist luftbeständig und verliert auch, im Wasserbad-trockenschrank erhitzt, noch kein Kristallwasser. Durch Einwirkung von Wasser wird es zersetzt, saure Chromate von Kalium und Nickel gehen in Lösung, basische scheiden sich als Niederschlag aus.

Die analog zusammengesetzten Doppelchromate von Mangan und Kobalt entstehen auf gleiche Weise, nur erfolgt bei diesen der Übergang des zuerst ausfallenden basischen Chromats in das kristallisierte Kaliumdoppelchromat bei gleicher Chromsäurekonzentration der Mutterlauge in weit kürzerer Zeit als bei Nickel.

Ein mit dreifachnormaler Natriumchromatlösung in gleicher Art angestellter Versuch ergab einen rostbraunen Niederschlag von basischem natriumhaltigem Nickelchromat. Kristallbildung konnte hier nicht beobachtet werden.

Ammoniumchromat in dreifachnormaler Lösung mit dem halben Volum der Normallösung von Nickelochlorid vermischt gab eine klare grünlichgelbe Lösung, aus welcher nach wenigen Stunden eine kleine Menge grüner Kristalle sich ausschied, deren Menge sich späterhin nicht mehr vermehrte, hingegen bildete sich nach längerer Zeit auf diesen und an der Gefäßswand ein dunkelbrauner festhaftender Beschlag ammoniumhaltiger basischer Nickelchromate. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die Kristalle, bevor sie noch durch basisches Salz verunreinigt waren, aus der Mutterlauge herausgenommen, rasch zwischen Filtrierpapier abgetrocknet und sogleich analysiert. Sie erwiesen sich als das von Briggs¹ zuerst gefundene lösliche Doppelsalz: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden:	Berechnet:
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	12.03	11.99
NiO	17.44	17.17
CrO_3	45.96	46.00
H_2O	—	24.84

Als aber in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniumchromat ein Fünftel ihres Volumens ein Dreifachnormallösung von Nickelochlorid fließen gelassen wurde, entstand in kurzer Zeit ein bräunlich-orange gefärbter kristallinischer Niederschlag, der sich bei mikroskopischer Prüfung als ganz homogen erwies, er bestand aus sehr regelmäßsig ausgebildeten, im durchfallenden Licht des Mikroskops

¹ Chem. Centrbl. 1903 I. 380.

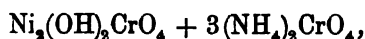
bräunlichgelb erscheinenden, langgestreckten Prismen. Einen Tag nach der Fällung wurde der Niederschlag abfiltriert, durch die poröse Tonplatte von der noch anhaftenden Mutterlauge soweit als möglich befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocken gelassen. Die Analyse ergab:

	Prozente:	Molekularverhältnis:
NiO	19.25	1
(NH ₄) ₂ O	23.08	1.714
CrO ₃	55.60	2.155
NH ₄ Cl	1.18	0.082

In der orangegelben Mutterlauge waren auf 0.082 Mol. NH₄Cl 0.147 Mol. (NH₄)₂O und 0.185 Mol. CrO₃, daneben nur 0.002 Mol. NiO enthalten, somit berechnet sich für den von Mutterlauge freien Niederschlag das Molekularverhältnis:

$$\text{NiO} : (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{CrO}_3 = 0.998 : 1.567 : 1.970.$$

Demnach kann man diese Verbindung als ein Doppelsalz von basischem Nickelchromat mit Ammoniumchromat:



oder als eine damit isomere Ammoniakverbindung des normalen Ammoniumnickelchromats:



auffassen. Im ersten Falle müßte die Bildung der Verbindung so gedacht werden, daß die gesättigte Lösung des Ammoniumchromats normalem Nickelchromat einen Teil der Chromsäure entzieht, im zweiten Falle aber so, daß sie an dieses Ammoniak abgibt. In beiden Fällen müßte in der Mutterlauge, wie es in der Tat der Fall ist, Ammoniumbichromat enthalten sein. Da nun aber gerade ein großer Überschufs kalt gesättigter Kaliumchromatlösung das aus konzentrierter Nickelochloridlösung zunächst gefällte basische Salz in kurzer Zeit in das schon oben beschriebene normale Kaliumnickelchromat $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überführt, also Chromsäureentziehung nicht bewirkt, so ist ein analoges Verhalten auch für Ammoniumchromat zu erwarten. Daher erscheint die zweite Auffassung berechtigter.

Die Verbindung ist luftbeständig. Auch beim Erhitzen im Wasserbadtrockenschrank ändert sich ihr Gewicht nicht, erst bei

stärkerem Erhitzen gibt sie Ammoniak und Wasser ab unter Hinterlassung eines grünschwarzen Rückstandes von Chromoxyd und Nickeloxydul.

Durch Wasser wird sie unter Abscheidung eines braunen Niederschlages von basischem Nickelchromat zersetzt. Mit wenig Wasser behandelt, gibt sie eine gelbgrüne Lösung, die, vom Ungelösten durch Filtration getrennt und bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen, Ammoniumchromat und die grünen Kristalle des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinterläßt.

Eine ähnliche, aber ammoniakreichere und wasserfreie Verbindung: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ wurde schon von BRIGGS¹ aus den Mutterlauge von der Kristallisation des Ammoniumnickelchromats durch Zusatz von Ammoniak erhalten.

Die Untersuchung über die Einwirkung grosser Überschüsse höchst konzentrierter Alkalichromatlösungen auf die Lösungen der Metallsalze wird, da sie schon bei den Metallen Mangan, Kobalt und Nickel zur Auffindung gut kristallisierter normaler Doppelchromate geführt hat, fortgesetzt.

¹ Chem. Centrbl. 1903 I, 380.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1906.

Über die Knallgaskette.

III. Mitteilung.

Von

F. HABER.

Die Ergebnisse, welche in der I. und II. Mitteilung berichtet sind, stehen in recht guter Übereinstimmung mit denen, die bei einer ganz anderen Arbeitsweise erhalten worden sind. Vor wenigen Jahren haben nämlich HABER und BRUNER in der Zeitschrift für Elektrochemie¹ ausgeführt, daß das JACQUESSCHE Kohlenelement

Kohle — geschmolzenes Ätzkali — Eisen

eine Knallgaskette darstellt, in welcher das passiv werdende Eisen als Sauerstoffelektrode, die Kohle als Wasserstoffelektrode wirkt. Herr W. H. PATTERSON hat diesen Gegenstand unter meiner Leitung näher verfolgt. Dem Bericht, den er im Begriffe steht in englischer Sprache darüber zu veröffentlichen, entnehme ich folgende Zahlen für die Kraft der Knallgaskette mit geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali als Elektrolyt und Luft und Wasserstoff von Atmosphärendruck als beteiligten Gasen. Als Luftelektrode diente ein einfacher Platindraht, als Wasserstoffelektrode konnte nach dem Ergebnis entsprechender Vorversuche ein Eisendraht benutzt werden, der zuvor elektrolytisch mit (wasserstoffhaltigem) Eisen überzogen war. Beide Drähte tauchten in dieselbe im Silbertiegel bereitete und tunlichst durch Erhitzen entwässerte Schmelze.

Die Berechnung ist unter der Voraussetzung erfolgt, daß die Schmelze mit Wasserdampf von 0.031 Atm. Druck im Gleichgewicht steht, wie er in feuchter, warmer Laboratoriumsluft etwa anzunehmen ist. Die Zahlen beim Ätznatron stimmen für niedere und mittlere Temperaturen mit denen überein, die BRUNER und ich früher bei

¹ 10 (1904), 698 und 12 (1906), 78.

° C	NaOH	KOH	Berechnet
327	—	—	1.17
348	1.20	—	
369	1.19	—	
382	1.19	—	
405	—	1.18	
410	1.18	1.18	
420	1.17	—	
425	—	1.17	
427	—	—	1.15
432	1.17	—	
458	1.16	—	
460	—	ca. 1.15	
480	—	1.14	
482	1.14	—	
510	1.13	—	
527	—	—	1.13
542	1.12	—	
575	1.10	—	
600	1.10	—	
618	1.09	—	
627	—	—	1.11

anderer Arbeitsweise erhalten haben. Für hohe Temperatur schliessen sie sich der Theorie an, während BRUNER und ich mit unserer Anordnung keine volle Aufladung bei den hohen Temperaturen erzielen konnten und deshalb etwas kleinere Werte fanden. Die Ätzkaliwerte bestätigen die Ätznatronwerte. Bei niedriger Temperatur sind die Schmelzen hygroskopisch, wie LE BLANC und BRODE¹ gefunden haben, und demgemäss fallen die experimentellen Werte kleiner aus als die ohne Rücksicht auf diese Eigenschaft der Schmelze berechneten Werte.

Die thermodynamische Rechnung und die Messung mit Glas, Porzellan und Ätzalkali als Elektrolyt legen den Schluss nahe, dass die bekannte GROVESsche Kette eine kleinere Kraft hat als der umkehrbaren Wasserbildung entspricht. Die Messungen von LEWIS² bestätigen diesen Schluss. Es kann darnach nicht mehr zweifelhaft sein, dass selbst die höchsten von WILSMORE³, CZEPINSKI⁴ und besonders von BOSE⁵ ermittelten Werte von 1.14 Volt für die GROVESsche Kette

¹ *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 697.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 55 (1906), 465.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 30 (1902), 1.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 738 und 38 (1901), 1.

bei 25° und je 1 Atm. Druck der beteiligten Gase um mehrere Zentivolt zu klein sind. Dafs die Wasserstoffelektrode dieser Kette reversibel arbeitet, ist sicher. Denn sowohl der Einfluß des Druckes auf diese Elektrode, den WULF¹ studiert hat, als die Messungen an zahlreichen Ketten, deren eine Elektrode Wasserstoff ist, erfüllen die thermodynamischen Forderungen. Die positive Elektrode der GROVESchen Kette trägt mithin die Schuld an der Abweichung. Sie wird zu Unrecht als eine reversible Sauerstoffelektrode aufgefaßt, denn sie ist nicht imstande, sich mit umgebendem Sauerstoff von Atmosphärendruck ins Gleichgewicht zu setzen und wenn man sie durch anodische Polarisierung mit Sauerstoff überladet, so fällt sie, wie BOSES Beobachtungen lehren, freiwillig in einer Sauerstoffatmosphäre unter den thermodynamischen Wert einer Sauerstoffelektrode hinab. Auf der anderen Seite ist geltend zu machen, dafs bei der Betätigung der GROVESchen Kette Arbeit unter Wasserbildung aus den Elementen gewonnen wird, und dafs der von SMALE² gefundene Temperaturkoeffizient zusammen mit der von ihm gefundenen Kraft von 1.062 Volt mittels der wohlbekannten thermodynamischen Beziehung

$$E - T \frac{\partial E}{\partial T} = Q \quad (1)$$

auf die thermodynamisch richtige Gröfse der Wärmetönung für die Bildung von Wasser aus den Elementen führt.

Diese verschiedenen Tatsachen finden ihre vollständige Erklärung wohl nur durch die Vorstellung, dafs an der positiven Elektrode der GROVESchen Kette eine Platinverbindung aus Sauerstoff und Platin freiwillig entsteht, die elektromotorisch wirksam ist³. Wir wollen sie symbolisch $\text{Pt}(\text{OH})_x$ schreiben. Diese Verbindung wird einen Dissoziationsdruck p_x in Hinsicht auf gasförmigen Sauerstoff besitzen. Ist der Gasdruck P des Sauerstoffs an der Elektrode gleich diesem Drucke p_x , so ist die GROVESche Kette eine reversible Knallgaskette. Ist der Gasdruck P , wie dies praktisch stets zutreffen dürfte, erheblich höher, so geht die Arbeit

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 87.

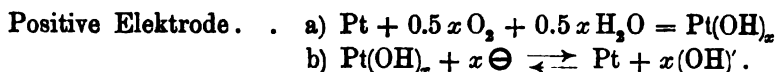
² *Jahrbuch d. Elektroch.* 1894, 36. Man vergl. GLASER, *Z. f. Elektroch.* 4 (1898), 358.

³ Man vergl. über diese Ansicht HABER und BRUNER, *Z. f. Elektroch.* 10 (1904), 710. — HABER, *Thermodynamik Technischer Gasreaktionen* 1905, 161 und HABER, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 416.

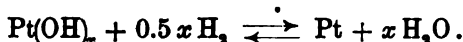
$$E = \frac{R \cdot T}{4F} \ln \frac{P}{p_x}$$

verloren, indem die Nachbildung der Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_x$ aus Platin und Sauerstoff unter Verlust an freier Energie erfolgt.

Formelmäßig stellt sich dies folgendermaßen dar:



Der elektrochemische Gesamtvorgang ist:



Dieser Vorgang ist, wie das Zeichen \rightleftharpoons ausdrückt, umkehrbar. Der chemische Gesamtvorgang umfaßt auch noch den im allgemeinen (sofern P nicht gerade zufällig gleich p_x ist) nicht umkehrbaren Vorgang a) an der positiven Elektrode und lautet demnach:



Dafs die Gleichung (1) erfüllt sein mufs, sieht man leicht ein. Denken wir nämlich zunächst den Sauerstoff mit dem Dissoziationsdrucke p_x verwandt, so mufs sie notwendig gelten, da in diesem Falle reversible Wasserbildung stattfindet. Denken wir jetzt den Sauerstoff auf den höheren Druck P gebracht, so mufs die Gleichung (1) erfüllt bleiben, da nach der eben erläuterten Auffassung E durch diese Steigerung des Sauerstoffdruckes nicht beeinflusst wird, während andererseits bekanntlich die Wärmetönung von Druckänderungen der beteiligten Gase nicht berührt wird. Dies gilt sowohl bei der Temperatur T als bei der Temperatur $T + dT$. Mithin bleiben die Werte der Gleichung (1) beim Übergang von p_x zu P dieselben.¹

¹ In einer Untersuchung, die mir erst während des Druckes dieser Mitteilung, zur Kenntnis kommt (*Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 546) machen die Herren NERNST und v. WARTENBERG zur Erklärung der Beobachtungen über Wärmetönung und Temperaturkoeffizienten der Grove'schen Kette von der Vorstellung Gebrauch, dafs das Platinoxid, welches an Sauerstoffelektrode wirksam ist, nur eine kleine Bildungswärme hat. Es ist vielleicht wichtig ohne diese Vorstellung auszukommen, da man den Kreis der in betracht kommenden Sauerstoffverbindungen des Platins sonst erheblich beschränkt. Hat doch z. B. das Platinhydroxydul nach den übereinstimmenden Ergebnissen von THOMSEN und von MOND, RAMSAY und SHIELDS (*Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 685) eine Bildungswärme, welche mehr als $\frac{1}{4}$ von derjenigen des (flüssigen) Wassers beträgt.

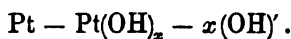
Mit diesen Ausführungen erklärt sich auch, daß das Metall der positiven Elektrode auf die Kraft der GROVESchen Kette von erheblichem Einfluß ist. Denn während die Versuche von ABEGG und SPENCER¹ zeigen, daß am Platin jedenfalls der BOSESche Wert der GROVESchen Kette richtig sein dürfte, stellt sich am Iridium nach WESTHAVER² ein kleinerer Wert sich ein. LORENZ³ hat ähnliche aber weitergehende Unterschiede bei einigen Metallen gefunden. Man kann aus dem Werte, bei dem diese Elektroden sich einstellen, im Vergleich mit dem thermodynamischen Werte die Dissoziationsdrucke dieser Edelmetallverbindungen leicht berechnen. Die Rechnung ist nur darum unsicher, weil für die Einstellungen der Sauerstoffelektroden von verschiedenen Forschern so verschiedene Zahlen gefunden bzw. berechnet worden sind.

Setzt man mit BOSE den Wert für die GROVESche Kette bei 25° C zu 1.14 Volt, so daß er um 90 Millivolt unter dem höchst berechneten, thermodynamischen Wert liegt, so berechnet sich für p_x ein Minimalwert von:

$$0.090 = \frac{0.059}{4} \log^{10} \frac{1}{p_x}$$

$$p_x = 10^{-6} \text{ Atm.}$$

Wir fassen also die positive Elektrode der GROVESchen Kette als eine Sauerstoffelektrode zweiter Art auf.



Dieser Vorstellung stehen, soviel ich sehen kann, nur die Messungen von GILBAUT⁴ über den Druckeinfluß auf die Knallgaskette und von SOKOLOW⁵ über die Knallgasbildung aus Wasser bei 1.07 Volt entgegen, von denen die ersteren nach WULFS (l. c.) Beobachtungen über die Sauerstoffelektrode, die letzteren nach NERNSTs Hinweis⁶ darauf, daß die Entstehung der Zersetzungsprodukte, aber keineswegs ihre chemische Natur als Sauerstoff und Wasserstoff erwiesen ist, kaum mehr eine Beweiskraft haben. Die Vorstellung, daß der Sauerstoff

¹ *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 379.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 51 (1905), 64.

³ *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 844. Soeben ausführlich mitgeteilt von LORENZ und HAUSER, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 81.

⁴ *Compt. rend.* 118 (1891), 465.

⁵ *Wied. Ann.* 58 (1896), 209.

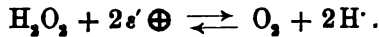
⁶ *Z. f. Elektrochem.* 3 (1896), 245.

bei gewöhnlicher Temperatur das Platin oxydiert, ist hinsichtlich des fein verteilten Metalles durch MOND, RAMSAY und SHIELDS¹, namentlich aber durch LOTHAR WÖHLERS² Versuche gestützt. Dafs massives Metall an seiner Oberfläche dieselbe Veränderung wie fein verteiltes in seiner ganzen Masse erleidet, ist von selbst einleuchtend. Dagegen scheint zunächst zu sprechen, dafs das Platin blank bleibt, während wir gewohnt sind, Oxydationen der Metalle durch freien Sauerstoff von Änderungen des Reflexionsvermögens begleitet zu sehen. Ich werde dieses Argument weiterhin durch Mitteilung von Versuchen entkräften.

Die Verschiedenheit des thermodynamischen Wertes der Sauerstoffelektrode und des Wertes, den die positive Elektrode der Grovekette besitzt, verändert einen Schluß, den ich früher gezogen habe³. Hydroperoxyd hat, wie ich abgeleitet habe, zwei Potentiale, das Oxydationspotential



und das Reduktionspotential



Zählen wir beide Potentiale gegen H_2 von 1 Atm. Druck im gleichen Elektrolyten und bezeichnen wir mit E die thermodynamische Kraft der Knallgaskette, so gilt

$$E = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2}.$$

Ich habe ε' früher zu 0.8 Volt gefunden⁴. Indem ich für E den Wert der Grovekette mit 1.1 Volt nahm, erhielt ich für ε' den Wert 1.4 Volt. Indem man E richtiger zu 1.23 Volt setzt, ergibt sich ε' praktisch identisch mit dem Werte der Wasserzersetzung zwischen Platin-elektroden zu

$$1.66 \text{ Volt.}^5$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 25 und 25 (1898), 657.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903) III, 3475.

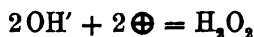
³ *Z. f. Elektroch.* 7 (1901), 441.

⁴ Angaben über Hydroperoxydpotentiale habe ich mehrfach (*Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 87); *Physik. Zeitschr.* 1 (1900), 425; *Z. f. Elektroch.* 7 (1901), 444 und 1051) gemacht. In ausführlicher Weise aber sind die Beobachtungen noch nicht mitgeteilt worden. Sie sollen nunmehr wiederholt und dann im Einzelnen geschildert werden.

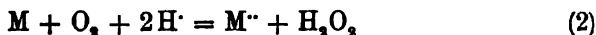
⁵ Es kann eingewandt werden, dafs jenes Hydroperoxydpotential von 0.8 Volt nur bei erheblichem H_2O_2 -Gehalt des Elektrolyten gefunden wird.

Ich habe in früheren Jahren, ehe ich mich von dem oxydierten Zustand des Platins unter Einwirkung des Sauerstoffs überzeugen konnte, die Katalyse des Hydroperoxyds aufgefaßt als Wirkung im Platin gelösten Sauerstoffs auf Hydroperoxyd, wobei Wasser und freier Sauerstoff entstehen. Ich fasse den Vorgang jetzt so auf, daß die Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_x$ durch H_2O_2 unter Bildung von Platin, Wasser und freiem Sauerstoff zerlegt wird. Der freie Sauerstoff regeneriert sie alsbald wieder.

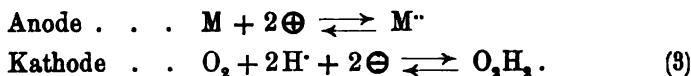
Die neue Einsicht über die Lage des Hydroperoxydpotentials veranlaßt mich, die Meinung auszusprechen, daß auch der elektrolitisch am Platin entbundene Sauerstoff indirekt entsteht, indem zunächst Hydroperoxyd nach



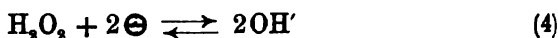
gebildet wird¹, das mit der oxydischen Decke des Platins unter Entbindung freien Sauerstoffs reagiert. Der große Verzug, den die Sauerstoffgasentwicklung an Platinanoden erfährt und die bekannten Erscheinungen der Autoxydation, welche durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, erscheinen dann durch dieselbe Ursache bestimmt. Diese Gleichung (2) kann nämlich als die Darstellung des Vorganges in einem Primärelement aufgefaßt werden, dessen Elektrodenvorgänge sind:



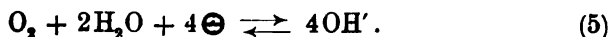
Der Kathodenvorgang liefert mit dem Folgevorgang



die Gleichung

Aber die allein maßgebliche H_2O_2 -Konzentration in der Grenzschicht der Elektrode gegen die Lösung dürfte auch dann klein sein, wenn viel H_2O_2 im Elektrolyten ist. (Vergl. NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 55).

¹ Diese Auffassung des sogen. zweiten Knickpunktes habe ich schon vor 8 Jahren im Anschluß an NERNSTs erste Mitteilung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1897, 1547) in *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 45, als prüfenswert bezeichnet. (Siehe auch *Physik. Zeitschr.* 1 (1900), 423). Ich möchte betonen, daß meine Auffassung mit der NERNSTschen insofern ganz übereinstimmt, als ich den zweiten Knickpunkt ebenfalls der Entladung der Hydroxylionen zuschreibe.



Wenn das Hydroperoxyd im Maße seines Entstehens verbraucht wird, so daß das Hydroperoxyd nicht die unwahrnehmbar kleine Konzentration überschreitet, die mit Sauerstoff von Atmosphärendruck und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewicht ist, so ist weder der Vorgang (2) noch ein Verzug der Sauerstoffentwicklung an der anodisch polarisierten Elektrode zu erwarten. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, sondern hinkt der Verbrauch der Zwischenstufe Hydroperoxyd ihrer Entstehung nach, so treten die chemischen Erscheinungen der Autoxydation und die elektrischen Überspannungen auf.¹

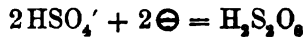
Während nach dieser Auffassung das Verhältnis der drei Sauerstoffformen O_2 , H_2O_2 , H_2O im Prinzip als zureichend zur Deutung der Erscheinungen angesehen wird, befassen sich andere Arbeiten mit dem Versuch, für die vierte Sauerstoffform, das Ozon, eine wesentliche Rolle nachzuweisen². Seine elektrochemische Bildung aus OH' -Ionen und sein elektrochemischer Übergang in OH -Ionen ist ein vergleichsweise noch komplizierterer Vorgang als die Sauerstoffionisation nach (5). Wenn man bereits Ursache hat (5) als Summe mehrerer Teilvorgänge aufzufassen, so gilt dies von der Ozonionisation erst recht. Vielleicht ist dieser Prozeß durch das Hydroperoxyd als Zwischenstufe vermittelt.

Wenn man annimmt, daß das Hydroperoxyd anodisch nur darum nicht erhalten wird, weil es alsbald mit der Verbindung $\text{Pt}(\text{OH})_2$ unter Entbindung von Sauerstoffgas reagiert, erscheint denkbar, daß es in Form stabiler Derivate erhalten wird, wenn zu deren Bildung Gelegenheit ist. Als solches Derivat könnte die Überschwefelsäure betrachtet werden, welche als ein gemischtes Anhydrid

¹ Ohne an dieser Stelle des Näheren auf die weiteren Folgerungen aus den entwickelten Vorstellungen einzutreten, will ich doch darauf hinweisen, daß eine sehr große Anzahl von Einzelerklärungen anodischer Oxydationsvorgänge der Abänderung bedürftig erscheinen. Intermediäre anodische Hydroperoxydbildung und Oxydation sogen. unangreifbarer Elektroden wie Platin sind Vorstellungen, die man zur Deutung des Mechanismus der Anodenvorgänge in früheren Jahren nicht herangezogen hat. Wenn gerade diese Vorgänge die typisch wichtigen sind, wie ich annehme, so wird das meiste von dem, was man über den Mechanismus der anodischen Oxydation ermittelt hat, in andere Beleuchtung gerückt.

² GRÄFENBERG, *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 297 und *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 355. — COHEN, *Z. f. Elektroch.* 9 (1903), 643. — LUTHER, *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 645 und 11 (1905), 332.

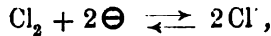
aus zwei Molekülen Schwefelsäure und einem Molekül Hydroperoxyd aufgefaßt werden kann. Ihre Entstehung kann aber offenbar auch anders, nämlich nach



erklärt werden. Dasselbe gilt von der Überkohlsäure.

Die neue Auffassung der Verhältnisse an der positiven Elektrode der GROVESchen Kette erklärt, warum eine Erscheinung ausbleibt, die man im Prinzip wohl erwarten könnte. Wenn nämlich das Platin durch den elementaren Sauerstoff oxydiert wird, so könnte eine vollständige oxydische Decke darauf entstehen, unter deren Schutze das Metall sich zum Sauerstoffpotential auflöste. Voraussetzung dabei wäre, daß der Sauerstoff überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur ohne das Auftreten von Verzugserscheinungen sich nach (5) zu ionisieren vermag, was nach meiner Anschauung nicht der Fall ist.

Was beim Sauerstoff nicht eintritt, ist beim Chlor, dessen Ionisation



solchen Verzugserscheinungen nicht unterworfen ist, nachweisbar. Ich habe mich in Gemeinschaft mit Herrn MANTLAND mit Passivitätserscheinungen befaßt und dabei dem Verhalten des Platins in chlorhaltiger Salzsäure Versuche gewidmet, und will von den bisherigen Ergebnissen hier einiges mitteilen. Die von RUCK¹ vertretene Vorstellung, daß das Platin durch eine oxydische Decke passiv wird, hat sich dabei als fruchtbar erwiesen. Ich habe früher Versuche teils angestellt teils veranlaßt, welche die Angreifbarkeit des Platins durch Chlor in Salzsäure und Chloriden betrafen². Sie ergaben, daß je saurer die Lösung ist, um so angreifbarer das Platin sich zeigt. Dafür ließen sich plausible Gründe angeben. Denken wir uns ein Element



so wird Platin nur angegriffen, wenn es den negativen Pol bildet, also wenn die Platinelektrode unedler als die Chlorelektrode ist. Ich nahm an, daß das Metall schon bei Gegenwart von sehr kleinen

¹ *Z. f. Elektroch.* 11 (1905), 19 und 661.

² *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 438 und BRAN, *Z. f. Elektroch.* 8 (1902), 197.

Mengen Platin im Elektrolyten edler also positiver als Chlor ist, wenn die Lösung neutral oder schwach sauer ist und daß erst der Zusatz von starker Säure, welche die Pt^{+++} -Ionen sehr weitgehend unter Komplexbildung wegnimmt, das Vorzeichen ändert, indem er das Platin unedler als Chlor werden läßt. Die Potentialmessung hat bestätigt, daß das Platin durch den stärkeren Säurezusatz in diesem Sinne unedler wird, aber sie hat auch gelehrt, daß es schon von Hause aus weit unedler als Chlor ist, so daß eine große Angreifbarkeit der Platinanoden bereits bei Abwesenheit von Säure zu gewärtigen wäre. Bekanntlich tritt aber keine Angriff ein. Platin wird also durch Chlor passiv. Für die Passivität existieren bekanntlich eine Reihe Erklärungen. Mit Ausnahme der Oxydtheorie, deren analoge Anwendung auf das Verhalten des Eisens in Alkali ich unlängst gemeinsam mit F. GOLDSCHMIDT¹ näher auseinander-gesetzt habe, ist aber keine imstande, folgende Tatsachen zu erklären. Man taucht ein Platinblech (mit in Glas eingeschmolzener Zuführung) in verdünnte chlorgesättigte Salzsäure, läßt es eine kurze Zeit darin, spült es gründlich mit Wasser ab und behandelt es mit einem Tropfen angesäuerter Jodkaliumstärkelösung. Die Lösung wird blau. Die Erscheinung könnte von Spuren Chlor herrühren, die am Platin hartnäckig haften. Man behandelt deshalb das mit H_2O gewaschene Blech mit (heißer) Ätzkalilauge, wäscht wieder und findet mit saurer Jodkaliumstärkelösung dieselbe Erscheinung. Es bleibt der Einwand, daß durch haftende Spuren Chlor und Ätzalkali eine Oxydation des Platins nachträglich eingetreten sein könnte. Man bringt deshalb das Blech aus der chlorhaltigen Salzsäure nach dem Abwaschen in platinchloridhaltige Salzsäure. Das gleiche tut man mit einem Blech, welches man in reiner Salzsäure kathodisch zu starker Wasserstoffentwicklung polarisiert hat. Man mißt die Kraft dieser Bleche gegen eine Hilfelektrode (Decinormalelektrode). Die Kräfte nähern sich rasch, die eine steigend, die andere fallend, demselben Werte. Ist dieser erreicht, so entfernt man die Bleche schnell, spült sie mit Wasser rasch ab und prüft mit Jodkaliumstärkelösung. Das zuvor mit Chlor behandelte Blech gibt noch immer die Jodreaktion, das andere nicht. Man kann den Versuch ebenso gut mit platinisiertem wie mit blankem Blech machen. Bei blankem Blech sind die Erscheinungen erklärlicherweise schwächer. Bei platinisiertem Blech tritt unter der katalytischen Wirkung des Platinmoors auf

¹ Z. f. Elektroch. 12 (1906), 49.

Luftsauerstoff auch ohne Chlorbehandlung eine Spur Bläuung ein. Der Unterschied dieser Erscheinung von jener, welche das mit Chlor vorbehandelte Blech zeigt, ist aber ganz außerordentlich stark und unmöglich zu verkennen. Dieselbe Erscheinung, welche durch Vorbehandlung mit Chlor veranlaßt wird, zeigt sich nach anodischer Polarisierung (in verdünnter Schwefelsäure) zur Sauerstoffentwicklung bei sonst gleichem Vorgehen. Wäre die Passivität durch Chlor veranlaßt durch eine neue Metallmodifikation, so wäre die oxydierende Wirkung nach Abwaschen mit Wasser und Kalilauge unerklärlich. Wäre sie im Sinne FREDENHAGENS¹ durch eine Gasschicht bedingt, so könnte sie nicht andauern, nachdem das passive Potential geschwunden ist. Ganz einleuchtend aber wird die Erscheinung, wenn sie von Resten einer festen Platinverbindung herrührt, die sich unter der Wirkung des Chlors bildet, die Eigenschaft hat, in starker Salzsäure löslich zu sein und mit Jodwasserstoffsäure Jod frei macht. Eine solche Verbindung kann in erster Linie ein Oxyd sein; natürlich ist aber auch ein Chlorid (PtCl_4) oder ähnliches nach dem Befund nicht ausgeschlossen. Bei der anodischen Vorpolarisation (in verdünnter Schwefelsäure) kann man an ein Oxyd oder an ein Sulfat denken. Am einfachsten ist jedenfalls vorerst für alle Fälle ein Oxyd $\text{Pt}(\text{OH})_2$ anzunehmen. Dieses Oxyd überzieht die Metalloberfläche, ohne dem Auge erkennbar zu sein, unter der Wirkung chlorhaltiger Salzsäure oder anodischer Polarisierung. Es wird durch starke Salzsäure in der Kälte, durch mäßig verdünnte in der Hitze rasch gelöst, daher greift Chlor in heißer verdünnter und kalter konzentrierter Salzsäure an. Die gleiche Haut erzeugen andere starke Oxydationsmittel, z. B. konz. HNO_3 . Da starke Salzsäure sie löst, so wird Platin von Königswasser gelöst. Daß noch Reste des Oxyds auf dem Metall nachweisbar sind, wenn man die zuvor beschriebene Behandlung ausführt, welche das Platin auf das Potential oxydfreien Metalls bringt, findet ein Analogon in dem schon von GOLDSCHMIDT und mir (l. c.) beschriebenen Verhalten des Bleis und Bleisuperoxyds. Man überzieht elektrochemisch Blei in Schwefelsäure mit einer braunen Superoxydhaut. Es hat dann gegen eine Schwammbleielektrode die Kraft von 2 Volt. Man gibt nun dieser mit Superoxyd bedeckten Platte einen kurzen kräftigen kathodischen Stromstoß in Schwefelsäure. Das Superoxyd ist darnach zum Teil, aber nur zum Teil verschwunden. Große braune Flecken sind noch

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 1.

übrig. Das Potential der Platte ist jetzt annähernd das einer Schwammbleiplatte, erholt sich zwar mit der Zeit soweit, daß wieder einige Zehntel Volt Potentialdifferenz gegen die Schwammbleiplatte auftreten, bleibt aber weit vom Bleisuperoxydpotential, während die Superoxydflecken im Laufe von Stunden schliesslich verschwinden. Superoxydinseln auf einer Schwammbleiplatte beim Potential einer negativen Akkumulatorenplatte sind also vorübergehend sehr wohl möglich. Natürlich ist ein solcher Zustand zeitlich nur von beschränkter Dauer. Die Elektrode hat inneren Kurzschluß und es muß entweder das Superoxyd oder das Schwammblei allmählich verschwinden, womit dann stabile Zustände eintreten.

Die einzelnen Ergebnisse der MATTLANDSchen Versuche sollen später genauer geschildert werden. Das mitgeteilte wird hinreichen, um zu begründen, daß die Platinanode der GROVESchen Kette nicht eine reine, sondern eine oxydierte Oberfläche hat. Auch wird der Gegensatz im Verhalten des Chlors, welches keinen Ionisationsverzug aufweist und des Sauerstoffs deutlich geworden sein.

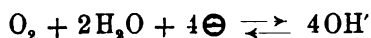
Schliesslich wird man an der Hand der hier auseinandergesetzten Zusammenhänge eine im ersten Augenblicke überraschende Tatsache wohl nicht mehr verwunderlich finden, nämlich, daß Platin auf Glas und Porzellan eine gute Sauerstoffelektrode bei hoher Temperatur abgibt, in der Grovekette aber nicht. Es ist nach LOTHAR WÖHLERS Versuchen an der Oxydierbarkeit des Platins bei hoher Temperatur kein Zweifel. Aber offenbar beläd sich das oxydierte Metall mit Sauerstoff bei hoher Temperatur bis zum thermodynamischen Gleichgewicht, was es bei Zimmertemperatur nicht vermag.

Dazu kommt der Unterschied des Elektrolyten, welcher die für die eigentümliche Wirksamkeit des Platins bei Zimmertemperatur als Elektrode zweiter Art maßgebliche Mitwirkung von OH⁻-Ionen kaum möglich macht.

Die Ergebnisse dieser Mitteilung fasse ich in folgende Thesen zusammen:

1. Die positive Platinelektrode der GROVESchen Kette ist eine Sauerstoffelektrode zweiter Art.

2. Die Erscheinungen der Wasserbildung und Wasserzerlegung bei gewöhnlicher Temperatur zeigen darum Besonderheiten, weil die Reaktion



in zwei Stufen verläuft und häufig in deren Aufeinanderfolge ein Verzug stattfindet. Was insbesondere die Sauerstoffentwicklung an Platinanoden anlangt, so findet sie über das Hydroperoxyd hinweg statt, dessen Oxydationspotential bei dem Werte liegt, bei dem Sauerstoffgasentwicklung eintritt.

3. Das Platin wird durch starke Oxydationsmittel und durch anodische Polarisierung chemisch an seiner Oberfläche verändert. Die dabei auftretende feste Platinverbindung macht Jod aus saurer Jodstärkelösung frei. Reste von ihr sind noch nachweisbar, wenn das passive Potential in das Potential Platin/Platinionen übergegangen ist.

Schließlich sind in vorstehender Mitteilung Versuche mit Ätznatron und Ätzkali als Elektrolyten angeführt, welche mit den in der I. und II. Mitteilung an Glas- und Porzellan gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen und es ist das Verhalten der Elektroden in der Grovekette und den Glas- und Porzellanketten verglichen worden.

Karlsruhe, Chem. Techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1906.

Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Von

WILH. MOLDENHAUER.

Mit 8 Figuren im Text.

Erster Teil.

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Bekanntlich werden bei der Verarbeitung der Stafsfurter Ab-raumsalze auf Kali so enorme Mengen von Chlormagnesium als Nebenprodukt gewonnen, daß das in diesem Salze enthaltene Chlor nach LUNGE¹ hinreichen würde, den Bedarf der ganzen Welt an Salzsäure und Chlor zu decken. Ein so außerordentlich wichtiges Problem, wie es demnach die Zerlegung dieses an und für sich ziemlich wertlosen Salzes in seine so wertvollen Bestandteile Chlor bzw. Salzsäure und Magnesia darbietet, hat natürlich von jeher die Chemiker zu eifrigster Tätigkeit angespornt. Mit Anwachsen der Stafsfurter Industrie sind denn auch eine Menge von derartigen Vorschlägen aufgetaucht und zahlreiche Patente hierbei erteilt worden. Doch haben sich einer Ausführung der einzelnen Verfahren im großen bisher solche Schwierigkeiten entgegengestellt, daß trotz der Mitwirkung so hervorragender Praktiker wie SOLVAY, MOND, WELDON, PÉCHINEY und vieler anderer, eine wirklich rationelle Ausführungsart zurzeit noch nicht gefunden worden ist, und sämtliche Verfahren über das Versuchsstadium gewissermaßen noch nicht hinaus gekommen sind. Ausführliche Besprechungen über den gegenwärtigen Stand der Verfahren, sowie Zusammenstellungen der gesamten einschlägigen Literatur liegen bereits mehrere vor. Zu nennen sind: ESCHHELLMANN; Chem. Ind. 1889, S. 2, 25, 51. KOSMANN; Verhandlg. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbeleißes 1891, S. 25 u. ff. CARO;

¹ Sodaindustrie II, S. 371.

„Darstellung von Chlor und Salzsäure“. Berlin 1893. LUNGE; Sodaindustrie II. S. 371, III. S. 513. In obigen Zusammenstellungen noch nicht erwähnt sind: P. NAEF, DRP. 109662 zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium (W. J. 1900, S. 383, I.) Neu-Stafsurt, DRP. 161662 betreffend Entwässerung von wasserhaltigem Chlormagnesium. Ferner zwei Arbeiten von LUNGE und WEGELI: „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesium-Manganitverfahren von DE WILDE und REYCHLER“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1097 und „Untersuchung über die Chlordarstellung nach dem Magnesiaverfahren von MOND“. Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1121.

Läfst man aus der angeführten Literatur alles beiseite, was sich lediglich auf die Konstruktion der Apparatur bezieht und berücksichtigt nur die direkt chemischen Fragen, so ergibt sich kurz folgender Entwicklungsgang des Verfahrens:

Der Erste, der aus Chlormagnesium freies Chlor gewinnen wollte, war DE SUSSEX. Bereits im Jahre 1847 nahm derselbe ein englisches Patent zur Darstellung von Chlor durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Braunstein oder mit übermangansauren Salzen. Im Laufe der nächsten Jahrzehnte folgte dann eine ganze Reihe von Patenten, die alle das eine gemeinsam haben, daß sie durch Beimischung von Oxyden zu Chlormagnesium das Chlor in Freiheit setzen wollen. Erst viel später, im Jahre 1881, erkannte WELDON die Beimischung fremder Oxyde als ganz überflüssig. Er liefs heiße Luft einfach auf eine zu Klumpen geformte Masse einwirken, die durch Vermengen von konzentrierter Chlormagnesiumlauge mit Magnesia hergestellt war. PECHINEY arbeitete dies technisch aus und nach diesem WELDON-PECHINEY-Verfahren wurde auch eine Zeitlang in Salindres Chlor im großen gewonnen. SOLVAY schloß schließlich noch einen Schritt weiter. Er gab von Anfang an auch kein Magnesiumoxyd zu und liefs sich ein Verfahren patentieren (DRP. 51084, 1889), nach welchem heiße Luft lediglich auf geschmolzenes, wasserfreies Chlormagnesium einwirkt.

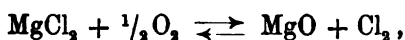
Über die Temperatur, die zur Ausführung dieser Prozesse für nötig gehalten wird, sind die Angaben recht verschieden. SOLVAY gibt einfach an, das wasserfreie Chlormagnesium sei auf feurigem Wege zu verflüssigen und dann bei Rotglut der Einwirkung eines Luftstromes zu unterwerfen. Hierbei soll sich die Spaltung in Chlor und Magnesia augenblicklich vollziehen und der entweichende Gasstrom während der ganzen Operation konstant 15—20% Chlorgas

enthalten. Da der Schmelzpunkt des wasserfreien Chlormagnesiums bei ungefähr 710° liegt, wird die Temperatur des Prozesses etwa 750° betragen. Ein Gehalt von 15—20 % Chlorgas entspricht aber einer Ausnützung des angewandten Sauerstoffs von durchschnittlich 50 %. Eine viel niedrigere Temperatur gibt jedoch LUNGE für diesen Prozess an. Nach ihm genügt bereits eine Temperatur von 450° , um den Sauerstoff der übergeleiteten Luft quantitativ gegen Chlor auszutauschen. Anders aber bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren. Hierbei soll nach LUNGE eine enorm hohe Erhitzung nötig sein, denn er schreibt über die in Salindres im großen angestellten Versuche: „Ein besseres als das eben beschriebene Resultat kann erwartet werden, wenn die Temperatur des Ofens erheblich über die bis dahin erreichte (1000°) gesteigert werden kann.“

Die umgekehrte Reaktion, die Zersetzung der Magnesia durch Chlor, ist gleichfalls lange bekannt. Schon DAVY, GAY-LUSSAC und THÉNARD haben darüber Versuche angestellt.¹ Ersterer gibt an, daß die Magnesia in der Glühhitze Chlor unter Abscheidung eines halb so großen Volums Sauerstoff absorbiere und die beiden letzteren fanden, daß hierzu eine größere Hitze nötig sei als zur Zersetzung des Kalks durch Chlor.

Es besteht also eine wechselseitige Einwirkung von einerseits Sauerstoff auf Magnesiumchlorid andererseits Chlor auf Magnesiumoxyd. Über die Lage dieses Gleichgewichtes resp. über seine Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch, abgesehen von den erwähnten unbestimmten und sich völlig widersprechenden Angaben, nichts näheres bekannt. Trotzdem ist gerade für die Technik die genaue Kenntnis dieser Größen zur Beurteilung erhaltener Resultate ganz unerlässlich.

Im folgenden sei der Versuch gemacht, die Gleichgewichtslage der Reaktion



experimentell zu ermitteln.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein Porzellengefäß von der Gestalt einer großen Pipette verwandt. Der Inhalt des Mittelstückes betrug ungefähr 160 ccm, während sich auf beiden Seiten Kapillaren von 300 mm Länge und 0.5 mm Durchmesser befanden. Dieses Gefäß wurde einmal mit einigen Gramm wasserfreien Chlormagnesiums bei den korrespondierenden Gegenversuchen mit

¹ GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chemie II, S. 466.

Magnesiumoxyd beschickt. Die Füllung selbst geschah auf folgende Weise: Eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe eingesaugt, darauf unter Durchleiten eines trockenen Chlorwasserstoffsäurestromes die Salzlösung eingedampft und das Chlormagnesium nach und nach vollständig entwässert. Während des Entwässerns wurde das Porzellanrohr in horizontaler Lage langsam um seine Achse gedreht. Dadurch wurde erzielt, daß sich das Chlormagnesium auf der ganzen Innenseite des Porzellangefäßes gleichmäßig verteilte und dem einwirkenden Gase eine möglichst große Berührungsfläche bot. Bei den Gegenversuchen wurde die Füllung auf die gleiche Weise mit in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumoxyd vorgenommen. Zum Erhitzen des Apparates diente ein Platinrohrföfen. Die Temperatur wurde, wie üblich, thermoelektrisch gemessen. Nachdem das Porzellangefäß auf eine bestimmte Temperatur gebracht worden war, wurde es mit Sauerstoff respektive mit Chlor gefüllt. Hierauf wurde die eine Kapillare verschlossen, während an die andere eine Niveaubürette angeschlossen wurde, welche noch etwas von dem zur Füllung dienenden Gase über konzentrierter Schwefelsäure enthielt. Jetzt wurde der Apparat einige Stunden sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit durch Regulierung der Niveaubürette Atmosphärendruck in ihm hergestellt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Gemisch von Chlor und Sauerstoff möglichst schnell durch einen Strom trockener, luftfreier Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt, hatte zuerst ein mit Eis gekühltes Absorptionsgefäß, welches eine Lösung von Jodkalium enthielt, zu passieren und gelangte zum Schluß unter eine mit Natronlauge gefüllte Glocke. Selbstverständlich waren alle Teile der Apparatur, die das Gas zu passieren hatte, vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt worden. Da der zu diesen Versuchen verwendete Sauerstoff nicht stickstofffrei war, so mußte das Endgas nochmals in eine Gasbürette überführt und der Sauerstoffgehalt durch Absorption bestimmt werden. Die Menge des vorhandenen Chlors ergab sich aus der Titration des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods.

Die niedrigste Temperatur, bei der noch eine Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium bemerkbar ist, liegt bei ungefähr 350° . Doch ist bis zu einer Temperatur von 500° die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, als daß sich die Gleichgewichtslage, d. h. eine gleiche Einstellung von beiden Seiten erreichen ließe.

Die nachstehenden Resultate wurden nach 10stündiger Ein-

wirkungsdauer von Sauerstoff auf Chlormagnesium erhalten. Chlor und Sauerstoff sind hierbei auf 0° und 760 mm reduziert und als Volumprozent ausgedrückt. Der an 100 fehlende Rest bestand aus Stickstoff.

Temp. in ° C	Sauerstoff in Volumproz.	Chlor in Volumproz.
350	80.7	0.11
400	78.2	2.4
450	66.0	15.8

Bei einer Versuchstemperatur von 550° war das Gleichgewicht, von Sauerstoff ausgehend, nach ungefähr 36 Stunden, von Chlor ausgehend dagegen schon nach etwa 5 Stunden völlig erreicht. Die Daten sind:

Temperatur 550°.

a) Ausgangssubstanzen: $MgCl_2$ und Sauerstoff.

	Dauer d. Versuches in Std.	O ₂	Cl ₂	k
1.	5	26.8	60.1	11.7
2.	16	19.8	60.0	18.5
3.	36	11.1	58.2	17.4

b) Ausgangssubstanzen: MgO und Chlor.

1.	5	13.2	62.5	17.2
2.	16	15.5	69.4	17.6

Hierbei bedeutet k die Reaktionsisotherme berechnet als

$$\frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{C_{O_2}}}.$$

Im Mittel aus Versuch a_3 , b_1 und b_2 erhält man:

$$k = 17.4.$$

Bei noch höheren Temperaturen stellt sich nunmehr das Gleichgewicht von beiden Seiten leicht ein. Es wurden noch zwei Versuchsreihen ausgeführt und zwar bei 650 und bei 700°.

Temperatur 650°.

a) $MgCl_2$ und Sauerstoff.

	O ₂	Cl ₂	k
1.	9.8	78.8	25.1
2.	8.7	75.2	25.5

b) MgO und Chlor.

1.	9.8	80.7	25.7
2.	10.6	81.4	25.0

Im Mittel: 25.3

Temperatur 700°.

a) MgCl_2 und Sauerstoff.

	O_2	Cl_2	k
1.	6.1	75.6	30.5
2.	7.4	78.8	29.0

b) MgO und Chlor.

1.	8.35	84.0	29.1
----	------	------	------

Im Mittel: 29.5

Viel höher kann man nicht gut gehen, weil dann die noch im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Sauerstoff so gering werden, daß die Versuchsfehler zu stark ins Gewicht fallen. Ein bei 750° ausgeführter Versuch von MgCl_2 und Sauerstoff ausgehend, ergab 5.2% Sauerstoff und 82.1% Chlor. Das Endergebnis der drei Versuchsreihen ist somit:

$$k \text{ } 550^\circ = 17.4$$

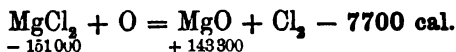
$$k \text{ } 650^\circ = 25.3$$

$$k \text{ } 700^\circ = 29.5.$$

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten mit Hilfe der Reaktionsisochore die Wärmetönung für die dazwischen liegenden Temperaturen, so ergibt sich für q bei 600°

$$- \frac{4.6 (\log 25.3 - \log 17.4) \cdot 823 \cdot 923}{100} = - 5600 \text{ cal.}$$

Nun beträgt die Bildungswärme von Chlormagnesium 151 000 cal. Diejenige von Magnesiumoxyd 143 300 cal. und somit:



Dies ist die Wärmetönung für konstanten Druck, die Wärmetönung für konstantes Volum demnach, da $\frac{1}{2}$ Mol Gas entsteht:

$$- 7700 + T \text{ oder rund } - 7400 \text{ cal.}$$

Bildet man für diesen bei Zimmertemperatur gültigen Wert von q den Temperaturkoeffizienten aus $\sum c = c_{\text{MgCl}_2} + 0.5 c(v)_2 - [c_{\text{MgO}} + c(v)_{\text{Cl}_2}]$, so erhält man, wenn man für die in Betracht kommenden Molarwärmen c die folgenden Werte annimmt:

$$c_{\text{MgCl}_2} = 18.5^1 \quad c_{\text{MgO}} = 9.76^2 \quad c(v)_{\text{O}_2} = 4.98^1 \quad c(v)_{\text{Cl}_2} = 6.58^2$$

$$\frac{dq}{dt} = + 4.65.$$

Dieser positive Wert zeigt an, daß q bei Erhöhung der Temperatur kleiner, d. h. weniger negativ wird. Natürlich ändert sich $\frac{dq}{dt}$ in dem Maße, als sich die spez. Wärmen der beteiligten Stoffe ändern. Über die spez. Wärmen des Chlormagnesiums und der Magnesia bei höherer Temperatur ist nichts bekannt, man kann aber wohl ruhig annehmen, daß sich ihre spez. Wärmen bis 600° nicht wesentlich ändern. Es hängt dann der Temperaturkoeffizient von q lediglich davon ab, ob bei 600° die spez. Wärme des Chlors mehr wächst als diejenige des Sauerstoffs oder umgekehrt. Im ersteren Falle wird $\frac{dq}{dt}$ kleiner, im letzteren dagegen größer. Aus dem oben aus den Konstanten berechneten Werte von q 600° ergibt sich der kleinere mittlere Temperaturkoeffizient von $\frac{7400 - 5600}{582} = 3.1$.

Da nun nach den übereinstimmenden Angaben von BERTHELOT, MALLARD und LE CHATELIER⁴, die spez. Wärme des Chlors bei höherer Temperatur stark diejenige der permanenten Gase übersteigt, so steht der hier aus den Reaktionsisothermen ermittelte Wert von $- 5600$ cal., soweit es sich eben nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse der spez. Wärmen beurteilen läßt, in vollem Einklange mit der auf kalorimetrischem Wege gefundenen Reaktionswärme. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, mit Hilfe der erhaltenen Resultate die Gleichgewichtslage auch für tiefere Temperaturen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen eine Einstellung praktisch nicht zu erreichen war, zu berechnen. Der Einfachheit halber ist diese Berechnung für den Fall durchgeführt, daß Chlor und Sauerstoff zusammen 100 Volumproz. ausmachen, daß sich also kein indifferentes Gas im Reaktionsraum befindet. Es ist dann

¹ OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie II.

² Da OSTWALD (l. c.) die spez. Wärme des MgO zu 0.2439 angibt, so ist der von ihm berechnete Wert von $c_{\text{MgO}} = 9.88$ cal. wohl ein Rechenfehler.

³ Berechnet aus dem von OSTWALD (l. c.) angegebenen Werte für $c(p)$ als $c(v) = c(p) - R$.

⁴ HABER, Thermodynamik, S. 98.

$C_{O_2} = 100 - C_{Cl_2}$ und folglich nach dem Massenwirkungsgesetz
 $k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100 - C_{Cl_2}}}$ oder nach C_{Cl_2} aufgelöst

$$C_{Cl_2} = \frac{k}{2} \sqrt{400 + k^2} - \frac{k^2}{2},$$

für kleine Chlorkonzentrationen wird $k = \frac{C_{Cl_2}}{\sqrt{100}}$ oder
 $C_{Cl_2} = 10 k.$

Die Resultate sind nachstehend in einer kleinen Tabelle zusammengestellt:

Temp. in °C	k	Chlor in Volumproz.	Sauerstoff
50	0.03	0.3	99.7
150	0.4	4.0	96.0
250	1.9	17.6	82.4
350	5.8	40.8	59.2
450	10.6	63.5	36.5
550	17.4	79.8	20.7
650	25.3	88.0	12.0
700	29.5	90.6	9.4
750	35.9	93.8	6.7

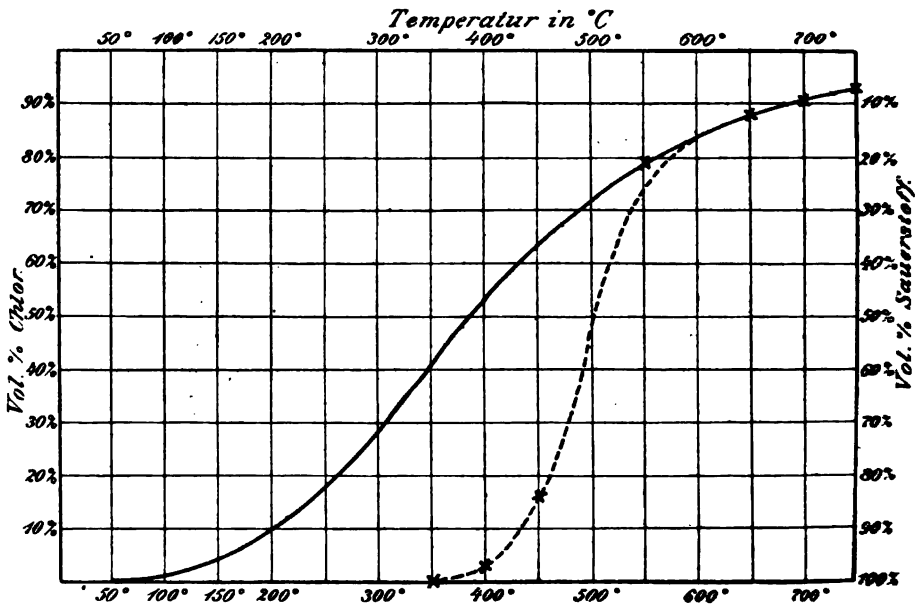


Fig. 1.

In der graphischen Darstellung gibt die ausgezogene Linie die theoretische Gleichgewichtslage an, während die gestrichelte Linie zeigt, wie weit die nach etwa 10stündiger Einwirkung von Sauerstoff auf Magnesiumchlorid erhaltenen Zahlen bei niederen Temperaturen noch von der Gleichgewichtslage entfernt sind.

Es hat zunächst vielleicht etwas Überraschendes, daß das Gleichgewicht sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur so stark nach der Chlorseite hin verschiebt, da doch nach den eingangs erwähnten Versuchen von GAY-LUSSAC und THENARD Chlor gerade bei sehr hoher Temperatur auf Magnesia einwirken soll. Man kann sich aber folgendes vorstellen: Die genannten Forscher arbeiteten zunächst bei einer mittleren Temperatur mit schlechtem Erfolg. Als sie dann die Temperatur steigerten, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit so erhöht, daß trotz der ungünstigen Gleichgewichtslage doch immer noch ein besserer Erfolg erzielt werden konnte. Die Überführung der Magnesia durch Chlor in Magnesiumchlorid ist aber auf alle Fälle eine mißliche Sache, da sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht entgegenarbeiten. Genügt doch bei beispielsweise 750° schon ein Sauerstoffgehalt des einwirkenden Chlors von 7% , um es vollständig wirkungslos zu machen. Glücklicher ist hier die Praxis daran, die die entgegengesetzte Reaktion zu verwirklichen strebt. Hier arbeiten sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht gegenseitig in die Hände. Will man aus den erhaltenen Gleichgewichtszahlen Schlüsse auf die in der Praxis zu wählenden Temperaturen ziehen, so ist vor allem zu bedenken, daß die Praxis die Gase nicht unbeschränkt lang auf das Chlorid einwirken lassen kann. Je geringer also die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto weiter werden die erhaltenen Werte hinter den theoretisch möglichen zurückbleiben. Auch der vollkommenste Anreicherungsprozess wird wohl kaum so hohe Werte erzielen können, wie sie beispielsweise die, durch die gestrichelte Linie (Fig. 1) gekennzeichneten Resultate darbieten. Immerhin zeigt der Gang eben dieser Linie, von welcher Temperatur an überhaupt erst an eine praktische Ausführbarkeit der Zerlegung zu denken ist. Ein Vergleich mit den eingangs erwähnten Temperaturen der Praxis lehrt nun zunächst, daß LUNGEs Temperaturangabe von 450° viel zu niedrig gegriffen ist. Bei dieser Temperatur ist noch nicht einmal theoretisch eine quantitative Umsetzung möglich, geschweige denn praktisch. SOLVAYS Angabe hingegen, der bei schätzungsweise 750° eine Umsetzung von 50% annimmt, scheint durchaus wahrschein-

lich. Die enorm hohen Temperaturen endlich, die bei dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren für nötig gehalten werden, haben ihre Ursache offenbar in Fragen rein mechanischer Natur. Es wird, wie schon oben kurz skizziert, bei diesem Verfahren gleich von vornherein Magnesia zu der Chlormagnesiumlauge zugefügt. Da nun fernerhin beim Erhitzen dieses wasserhaltigen Gemisches durch das entweichende Wasser eine Menge Chlor als Salzsäure abgespalten wird, so ist bereits bei Beginn der Operation mehr Oxyd als Chlorid vorhanden. Natürlich wird das an der Oberfläche vorhandene Chlor zuerst abgespalten. Zur vollständigen Entchlörung aber muß die Luft in die porösen Klumpen eindringen. Das daselbst freiwerdende Chlor stagniert nun in den Poren und kann nur durch sehr gesteigerte Temperatur, welche die Diffusionsgeschwindigkeit aller beteiligten Gase erhöht, ausgetrieben werden. Theoretisch ist die SOLVAYSche Arbeitsweise vorzuziehen, sie bietet aber praktisch größere Schwierigkeiten und zwar hauptsächlich deshalb, weil eine billige Darstellungsweise des wasserfreien Chlormagnesiums bis jetzt noch nicht gefunden worden ist.

Zweiter Teil.

Über die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium.

Läßt man Wasserdampf auf Chlormagnesium einwirken, so wird Salzsäure abgespalten und Magnesia bleibt zurück. Diese Reaktion beginnt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, so daß schon beim Eindampfen einer konzentrierten Magnesiumlauge reichliche Mengen von Salzsäure entweichen. DAVY und GRAHAM wußten dies bereits und auch die Technik versuchte bald diese Reaktion praktisch durchzuführen. Versuche im größeren Maßstabe wurden zuerst von GAMBLE und Sons in St. Helens im Jahre 1869 ausgeführt. Sie erhitzten konzentrierte Lösungen von Magnesiumchlorid in Muffelöfen angeblich mit vorzüglichem Erfolg. Das Verfahren wurde aber bald wieder aufgegeben, weil kein Ofenmaterial der flüssigen Lauge auf die Dauer standhielt. Die nun folgenden Verfahren sind mutatis mutandis identisch mit den im ersten Teil der Arbeit für die Gewinnung von Chlor beschriebenen. Man glaubte die Abspaltung von Salzsäure durch Zusatz fremder Stoffe, wie Sand, Ton, Infusorienerde usw. befördern zu können, gelangte aber auch hier schließlich zu einer dem WELDON-PÉCHINEY-Verfahren

ganz analogen Arbeitsweise, indem man überhitzten Wasserdampf über ein Magnesia-Magnesiumchloridgemisch leitete. Die Verwendung wasserfreien Chlormagnesiums nach Analogie des früher beschriebenen SOLVAY-Verfahrens ist hier natürlich ganz ausgeschlossen, da das wasserfreie Chlorid selbst nur durch Entwässerung im Salzsäurestrom zu erhalten ist.

Die Reversibilität der Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium und von Salzsäure auf Magnesia ist außer Frage. Im folgenden soll der nähere Reaktionsmechanismus, sowie die Lage der in Betracht kommenden Gleichgewichte einer Prüfung unterzogen werden.

Chlormagnesium bildet eine ganze Reihe von Hydraten. Unterhalb 0° existieren nach VAN'T HOFF und MEYERHOFFER¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sowie eine α - und β -Modifikation von $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Das gewöhnliche Hydrat des Chlormagnesiums $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existiert stabil zwischen -3.4 bis $+116.67^{\circ}$. Bei der letzteren Temperatur geht es in $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über, welches seinerseits bis 181 oder 182° stabil ist und sich hier in das Bihydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die obere Existenzgrenze dieses Hydrats läßt sich nicht mehr feststellen, da bei diesen Temperaturen die Lösung Salzsäure abspaltet und sich basische Salze bilden. Auch ist nicht bekannt, ob dieses Bihydrat direkt in wasserfreies Chlorid übergeht oder ob sich erst noch eine Zwischenstufe, ein Monohydrat bildet. Dies soll zunächst hier untersucht werden. Leitet man einen Strom getrockneter Salzsäure bei 140° über das Tetrahydrat, so verlangsamt sich nach VAN'T HOFF¹ die Wasserabgabe bedeutend, sobald sie bis zu der Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten ist. Es wurde also dieser Versuch hier fortgesetzt und beobachtet, ob bei der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wieder eine Änderung in der Schnelligkeit der Wasserabgabe stattfindet. 0.2 — 0.3 g Chlorid der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 + 5.92\text{H}_2\text{O}$ zeigten nach 4 bis 6 stündiger Entwässerung bei 135° keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Der Gesamtwasserverlust betrug im Mittel aus drei Versuchen 44.1% . Dies entspricht 4.94 Molen H_2O , so daß in der Tat $\text{MgCl}_2 + 0.98\text{H}_2\text{O}$ zurückgeblieben ist. Man kann übrigens schon bei beträchtlich niedrigerer Temperatur die Entwässerung bis zu demselben Punkte treiben. Bei 111° war die Entwässerung bei Anwendung gleicher Substanzmengen wie vorher nach etwa 12 bis

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 90.

14 Stunden vollständig beendet. Im Mittel blieb hier $\text{MgCl}_2 + 1.04\text{H}_2\text{O}$ zurück. Es existiert somit ein bisher in der Literatur noch nicht erwähntes siebentes Hydrat des Chlormagnesiums, nämlich das Monohydrat $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Eingehendere Untersuchungen über die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von Wasser auf erhitztes Chlormagnesium abspielen, liegen trotz der Unsumme von Patenten, die sich auf diese Reaktion beziehen, nicht vor. Zwar glaubt ESCHHELLMANN¹ gefunden zu haben, daß sich zwischen 250 und 350° eine molekulare Verbindung der Zusammensetzung $[\text{2MgO} \cdot 4\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ bilde. Doch sind seine Versuche in keiner Hinsicht beweisend. Er untersuchte die Rückstände, die beim Verdampfen einer Chlormagnesiumlösung zurückblieben und da er zwischen 250 und 350° einen Rückstand von annähernd obiger Zusammensetzung erhielt, glaubte er diesen als eine einheitliche Verbindung ansehen zu dürfen, wozu natürlich nicht die geringste Berechtigung vorliegt. Die Angabe KOSMANN'S² endlich, daß sich bei der Chlormagnesiumzersetzung eine Zwischenstufe der Formel $\left[\frac{\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2} \right]$ bilde, braucht, da sie sich auf keinerlei Experimente stützt, sondern sich nur darauf beruft, daß ein analog konstituiertes Kupfersalz (!) der Atakamit existiere, wohl kaum ernsthaft diskutiert zu werden.

Es soll hier zunächst untersucht werden, welche Verbindungen des Chlormagnesiums resp. seiner Zersetzungsprodukte sich mit Salzsäure und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht befinden. Zur Ausführung dieser Versuche wurde ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit etwas konz. MgCl_2 -Lösung beschickt, das offene Ende des Glasrohres mit einem mehrere Zentimeter langen, losen Asbestpfropfen verschlossen und das Ganze längere Zeit gleichmäßig auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Durch den Asbestpfropfen sollte die Diffusion vermieden werden, so daß sich zwischen der schließlich zurückbleibenden festen Masse und dem darüber befindlichen Gasgemisch das Gleichgewicht herstellen konnte. Die Sachlage ist nun die: Wählt man die Temperatur so hoch, daß neben der Gasphase keine Lösung mehr, sondern nur noch feste Phasen vorhanden sind, so müssen, falls das Wasser der Lösung zu einer vollständigen Umsetzung nicht ausreicht, mindestens

¹ Chem. Ind. 1889, 2.

² Verhandlg. z. Beförderung d. Gewerbeleißes 1891, S. 61.

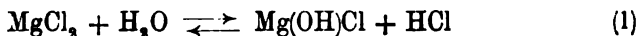
zwei feste Phasen im Rückstande sein. Da man ferner das gegenseitige Mengenverhältnis derselben durch Zugabe von Wasser oder Salzsäure beliebig variieren kann, so kann man, falls die eine oder die andere Phase Konstitutionswasser enthält, durch Kombination verschiedener bei gleicher Temperatur erhaltener Rückstände Schlüsse über die einzelnen Komponenten derselben ziehen. Die folgenden Versuche mögen dies erläutern. Ein erster bei 475° erhaltener Rückstand hatte die summarische Zusammensetzung: $\text{MgCl}_2 = 64.52\%$, $\text{MgO} = 24.2\%$, $\text{H}_2\text{O} = 11.3\%$. Bezieht man seinen Wassergehalt auf das Chlorid, so erhält man: $\text{MgCl}_2 + 0.94 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO . Wird er auf das Oxyd bezogen, so ergibt sich: $\text{MgO} + 1.08 \text{H}_2\text{O}$ neben MgCl_2 (wasserfrei). Ein zweiter Rückstand, bei dem die Umsetzung weniger weit getrieben war, enthielt: $\text{MgCl}_2 = 76.7\%$, $\text{MgO} = 16.1\%$, $\text{H}_2\text{O} = 7.2\%$. Hier erhält man einerseits $\text{MgCl}_2 + 0.49 \text{H}_2\text{O}$ neben MgO oder $\text{MgO} + 1.00 \text{H}_2\text{O}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Übereinstimmung aus beiden Versuchen ergibt nur die letztere Gruppierung, so daß die beiden Körper $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und wasserfreies MgCl_2 , die beiden festen Phasen bei 475° sein könnten. Nun ist es aber unwahrscheinlich, daß Magnesiumhydrat bei dieser Temperatur noch beständig ist. Ein Versuch, bei welchem reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer Wasserdampfatmosphäre erhitzt wurde, zeigte, daß dieser Körper zwar bei 300° noch kein Wasser abgibt, jedoch bei einer wenig höheren Temperatur schon stark zu dissoziieren anfängt. Bei 350° dissoziieren unter diesen Verhältnissen bereits ca. 0.8 Mole und bei längerem Erhitzen auf 400° ist er beinahe ganz wasserfrei. Ebenso verblieb bei längerem Überleiten überhitzten Wasserdampfes über auf 475° erhitztes Chlormagnesium ein Rückstand, der in der Hauptsache aus MgO bestand. Die vermeintlichen Komponenten des bei 475° erhaltenen Rückstandes sind hier nach für sich bei dieser Temperatur beide schon wasserfrei. Zur Erklärung des noch vorhandenen Wassergehaltes ist man somit genötigt, eine Doppelverbindung zwischen beiden anzunehmen. Aus dem Versuch 1 geht unzweideutig hervor, daß dies nur ein Magnesiumchlorhydrat der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder halbiert $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ sein kann. Bei Versuch 2 ist neben dieser Verbindung noch wasserfreies MgCl_2 als zweite Phase vorhanden. Eine weitere Frage ist die, ob neben diesen beiden auch gleichzeitig noch MgO als feste Phase bei 475° beständig sein kann. Um dies zu prüfen, wurde zu einer MgCl_2 -Lösung von bekanntem Gehalt etwas weniger als 1 Mol Magnesiumhydrat zugegeben und das Gemisch wieder auf 475° er-

hitzt. Im Rückstande verblieben 62.6 % MgCl_2 , 25.7 % MgO und 11.7 % H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht wieder einer Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben noch etwas MgCl_2 . Es war also trotz des von Anfang an zugesetzten Hydroxyds die Zersetzung nicht über das Chlorhydrat hinausgegangen, woraus zu folgern ist, daß bei 475° neben HCl sich kein MgO im Gleichgewicht befinden kann. Dies folgt auch aus der Phasenregel. Da zwei Bestandteile vorhanden sind, MgCl_2 und H_2O , ferner drei Phasen, die Gasphase und die beiden festen MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so besteht nur eine Freiheit. Nimmt man aber noch eine vierte Phase MgO an, so existiert gar keine Freiheit mehr. Mithin kann MgO nur bei einer einzigen Temperatur neben $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ im Gleichgewicht beständig sein. Dies ist die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats.

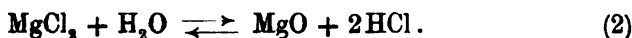
Gleiche Versuche wurden noch bei anderen Temperaturen angestellt. Die Resultate sind:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl_2	MgO	H_2O
250	78.2	5.1	16.7
300	72.9	17.8	9.5
350	77.7	15.0	7.3
400	64.8	24.1	11.6
600	44.8	54.4	0.8

Die bei 400 und 350° erhaltenen Rückstände zeigen eine gleiche Zusammensetzung wie der eben untersuchte. Auch ihr Wassergehalt entspricht der Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ neben wasserfreiem MgCl_2 . Bei 300° ist jedoch ein größerer Wassergehalt vorhanden. Da er aber keiner einfachen molekularen Verbindung entspricht, so lassen sich von hier ab keine bestimmten Schlüsse mehr auf die Zusammensetzung der Rückstände ziehen. Bei 600° hat sich das Chlorhydrat bereits zersetzt. Um die Zersetzungstemperatur desselben genauer zu bestimmen, wurde von 475° anfangend die Temperatur von Versuch zu Versuch gesteigert bis ein Rückstand erhalten wurde, der weniger als 1 Mol Wasser, berechnet auf das vorhandene MgO enthält. Es ergab sich, daß die gesuchte Temperatur zwischen 500 und 510° liegt. Innerhalb des untersuchten Gebietes lassen sich nun zwei Reaktionsgleichungen aufstellen. Zwischen ungefähr 350—505° besteht das Gleichgewicht:



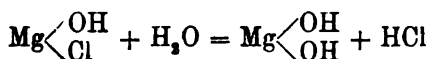
oberhalb 505° dagegen das Gleichgewicht:



Die zugehörigen Konstanten lauten dann für (1) $k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ für

(2) $k = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$. Die eben entwickelten Verhältnisse gelten nur für die Gleichgewichtslage.

Durch einen Überschufs von Wasserdampf kann man natürlich auch unterhalb von 505° die Zersetzung weiter als bis zum Chlorhydrat treiben. Besonders interessant würde sich dabei die Frage gestalten, ob eine vollständige Zersetzung schon bei 300° ausführbar wäre. Denn da, wie oben gezeigt wurde, diese Temperatur noch in das Beständigkeitsgebiet des Magnesiumhydrats gehört, so müßte hier schliesslich eine Zersetzung in HCl und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nach der Gleichung:



stattfinden. Es zeigte sich nun, dafs das Chlorhydrat bei 300° gegen Wasserdampf verhältnismässig sehr beständig ist, so dafs praktisch die Reaktion über diese Verbindung nicht hinausgeht. Immerhin gibt dieselbe etwas Salzsäure ab. Ein Versuch, bei dem etwa 10 Stunden lang ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampfs über auf 300° erhitztes Chlorhydrat geleitet wurde, ergab einen Rückstand von 51.6% MgCl_2 , 33.6% MgO und 14.8% H_2O . Diese Zusammensetzung entspricht etwa 0.5 Mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neben 1 Mol $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, so dafs, wenn auch sehr schwer, obige Reaktion doch in der Tat zu verwirklichen ist. Oberhalb 300° aber zersetzt sich, wie schon erwähnt, das Chlorhydrat vollständig in überschüssigem Wasserdampf. Hier bleibt MgO zurück und es fragt sich, wie diese Reaktion aufzufassen ist. Würde einfach die Reaktion $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{HCl}$ stattfinden, so wäre dies lediglich eine Dissoziation, wobei der übergeleitete Wasserdampf nur die Rolle eines indifferenten, an der Reaktion nicht beteiligten Gases spielen würde. Dann müßte aber auch jedes andere indifferente Gas die gleiche Wirkung ausüben. Bis zu einem gewissen Grade ist dies wirklich der Fall. Es wurden Versuche durch Überleiten von Stickstoff angestellt. Bei 300° zeigte sich keine Veränderung. Bei höherer Temperatur dagegen ging Salzsäure aber auch Wasser weg. Es wurden beispielsweise ausgehend von einer Substanz der Zusammensetzung 62.2% MgCl_2 , 25.9% MgO , 11.9% H_2O folgende Rückstände erhalten:

Temp. in °	Rückstand in %:		
	MgCl ₂	MgO	H ₂ O
400	58.7	40.0	1.3
500	43.2	56.8	—

Beim ersten Versuche war somit HCl und H₂O im Verhältnis von 2.6 : 1 Volumproz. und im zweiten im Verhältnis 1.9 : 1 Volumproz. entwichen. Der Weggang von Wasser zeigt, daß die Zersetzung nicht durch die oben aufgestellte Gleichung ausgedrückt werden kann. Man muß vielmehr folgende Annahme machen: Es wirken zuerst 2 Mole Chlorhydrat auf einander ein unter Bildung von MgO, MgCl₂ und H₂O nach: $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ein Teil des gebildeten Wassers wirkt jetzt wieder auf MgCl₂ ein nach: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ usw. bis schließlich ein wasserfreies Gemenge von MgCl₂ und MgO zurückbleibt.

Zur Bestimmung des bei den verschiedenen Temperaturen mit den festen Phasen im Gleichgewicht befindlichen Verhältnisses von HCl und H₂O wurde eine ähnliche Versuchsanordnung wie bei den

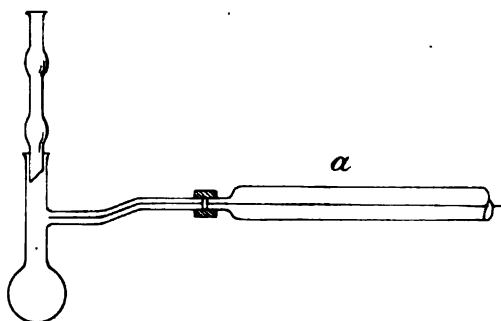


Fig. 2.

früher beschriebenen Versuchen mit Sauerstoff gewählt. Zwei Punkten war hier jedoch besonderes Augenmerk zu schenken. Es mußte erstens jede Kondensation von Wasserdampf in den aus dem Ofen ragenden Teilen der Porzellankapillaren vermieden werden und zweitens war zur Verhinderung von Chlorbildung die Anwesenheit von Luft im Reaktionsraum vollständig auszuschließen. Letzteres ließ sich durch folgende Arbeitsweise erreichen. Es wurde etwas konz. MgCl₂-Lösung in das Porzellangefäß gesaugt und nun der Ofen angeheizt. Sobald die Temperatur so hoch gestiegen war, daß aus beiden Kapillaren reichliche Mengen von HCl und H₂O entwichen, wurde die eine Kapillare durch einen gut schließenden Glas-

stopfen verschlossen. An die andere Kapillare „a“ (Fig. 2) wurde bei den Versuchen über 300° ein mit einem seitlichen Stutzen versehenes Kölbchen angeschlossen, in dem Salzsäure während des ganzen Versuches im Sieden erhalten wurde. Der Zweck dieser Anordnung ist ohne weiteres ersichtlich. Es herrschte so im Reaktionsraum stets Atmosphärendruck, dessen Regulierung lediglich durch Aus- oder Eintritt der zum Gleichgewicht nötigen Gase HCl und H₂O bewirkt wurde, während die Diffusion von Luft vermieden war. Nach Beendigung eines Versuches wurde das Kölbchen entfernt, ein Teil des HCl, H₂O-Gemisches durch einen Strom trockenen Stickstoffs in einen GRISSLERschen Kaliapparat übergeführt. Aus der Gewichtszunahme dieses Apparates erhielt man zunächst die Gesamtmenge und aus dieser durch Titration der vorhandenen Salzsäure die einzelnen Mengen an HCl und H₂O. Es wurden zunächst Versuche zwischen 350 und 700° ausgeführt. Da die Gleichgewichtslage von beiden Seiten geprüft werden sollte, war bei den Versuchen bis zu 500° folgendermaßen zu verfahren: Einmal wurde das beim Verdampfen einer MgCl₂-Lösung schliesslich zurückbleibende Gasgemisch untersucht (Versuch 1). Bei den entsprechenden Gegenversuchen wurde dann HCl-Gas über den Rückstand von 1 geleitet, nachdem über denselben noch einige Zeit bei 300° Wasserdampf geblasen worden war (Versuch 2). Versuche bei höherer Temperatur wurden jedoch nur von einer Seite und zwar von MgCl₂ ausgehend ausgeführt, da es bei den Gegenversuchen trotz größter Sorgfalt nicht gelang, ein vollständig chlorfreies Gasgemenge zu erhalten.

Die erhaltenen Resultate sind:

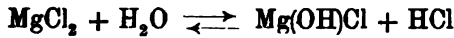
Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
350	I	69.7	30.3
		68.2	31.8
	II	70.2	29.8
		69.5	30.5
	Im Mittel:	69.4	30.6
400	I	62.1	37.9
		61.7	38.3
	II	62.8	37.2
		62.0	38.0
	Im Mittel:	62.15	37.85

Temp. in °		HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
500	I	48.8	51.2
		49.2	50.8
	II	51.9	48.1
		51.0	49.0
	Im Mittel:	50.2	49.8
530		53.7	46.3
600		74.0	26.0
		76.2	23.8
	Im Mittel:	75.1	24.9
700		91.1	8.9
		89.3	10.7
	Im Mittel:	90.2	9.8

Schließlich wurden auch noch einige Versuche bei niedrigerer Temperatur ausgeführt. Bei allen wurde von MgCl_2 ausgegangen. Zwar bieten die erhaltenen Zahlen wenig Interesse, da es nicht gewährleistet ist, ob sie einer wirklichen Gleichgewichtszusammensetzung entsprechen, doch mögen sie der Vollständigkeit halber mitgeteilt werden. Bei den Versuchen unter 250° wurde das Porzellangefäß durch ein Glasgefäß, das die gleiche Gestalt, aber einen größeren Inhalt, etwa 500 ccm, besaß, ersetzt. Die Erhitzung dieses Gefäßes erfolgte durch einen doppelwandigen Metallmantel, der durch geeignete Siedesubstanzen auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Temp. in °	HCl in Volumproz.	H ₂ O in Volumproz.
183	0.8	99.2
200	1.7	98.3
213	7.9	92.1
250	21.0	79.0
300	66.5	33.5

In der folgenden Figur 3 sind sämtliche Resultate graphisch aufgezeichnet. Die gestrichelte Linie verbindet die Punkte, deren Gleichgewichtslage fraglich ist. Das starke Anwachsen der HCl-Konzentration zwischen 200 und 300° ist jedenfalls auf Rechnung der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit zu setzen. Die von 350° an ausgezogene Linie entspricht der Gleichgewichtslage. Es ist bemerkenswert, daß die Salzsäurekonzentration von dieser Temperatur ab bis gegen 500° wieder abnimmt. Nach den früheren Entwicklungen liegt hier das Gleichgewicht:



mit der Konstante

$$k = \frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

vor. Aus dem Kleinerwerden dieser Konstante mit steigender Temperatur folgt, daß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden

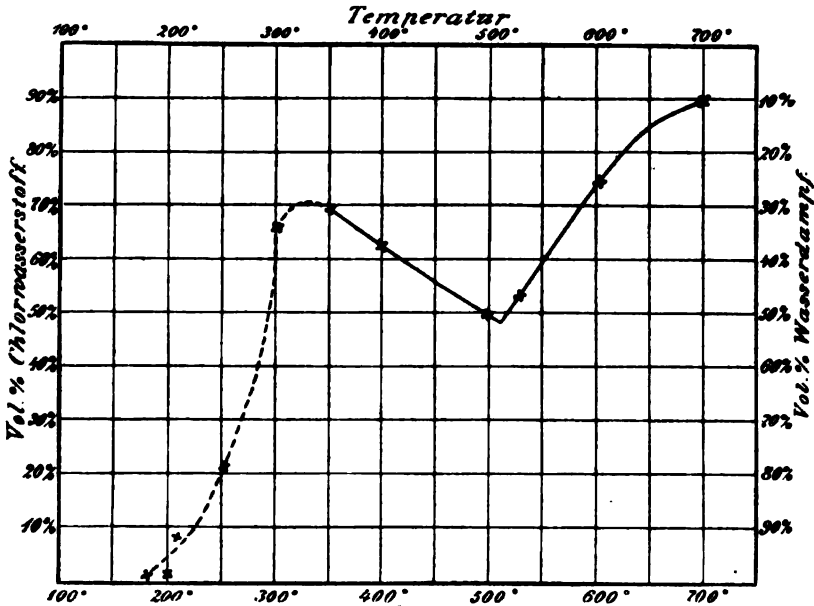


Fig. 8.

Reaktion positiv sein muß. Zur Berechnung derselben mögen die

Konstanten von 400 und 500° benutzt werden. $k_{400} = \frac{62.15}{37.85} = 1.64$,

$k_{500} = \frac{50.2}{49.8} = 1.01$, folglich:

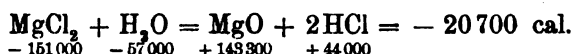
$$q_{450^\circ} = - \frac{4.6 (\log 1.01 - \log 1.64) \cdot 773 \cdot 673}{100} = + 5100 \text{ cal.}$$

Der Eintritt des zweiten Gleichgewichtes $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2\text{HCl}$ macht sich durch einen scharfen Knick in der Gleichgewichtslinie bemerkbar. Da von hier ab die Konzentration der Salzsäure mit steigender Temperatur zunimmt, muß die Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion negativ sein. Die

Rechnung ergibt für 650°: $k_{600^\circ} = \frac{(75.1)^2}{24.9} = 226.5$, $k_{700^\circ} = \frac{(90.2)^2}{9.8} = 830.2$, folglich:

$$q_{650^\circ} = - \frac{4.6 (\log 830.2 - \log 226.5) \cdot 973 \cdot 873}{100} = - 22000 \text{ cal.}$$

Aus den kalorimetrischen Daten erhält man für $q_{(P)}$:



und hieraus für $q_{(w)}$: $- 20700 + 2T$ oder rund $- 20100 \text{ cal.}$ Die Daten für die Molarwärme der festen Stoffe sind schon früher gegeben worden. Die Molarwärme des Wasserdampfes hängt nach MALLARD und LE CHATELIER¹ gemäß der Formel $c_p = 5.78 + 0.00287 t$ von der Temperatur ab. Für Salzsäure aber kann man, da nach den eben genannten Autoren die Molarwärme derselben stets ähnlich der des Wasserstoffs bleibt, wieder die für alle permanenten Gase gültige Formel $c_p = 4.76 + 0.00122 t$ benutzen. Es ist somit

$$\frac{dq}{dt} = \Sigma c = 18.5 + 7.65 - (9.76 + 11.1) = + 5.29,$$

folglich: $q_{650^\circ} = - 20100 + 5.29 \times 632 = - 17000 \text{ cal.}$ Diese Zahl kann natürlich nur den Wert einer Überslagsrechnung beanspruchen. Immerhin geht aus ihr hervor, daß der oben aus den Konstanten berechnete Wert von $- 22000 \text{ cal.}$ zu hoch ausgefallen ist. Ich bin geneigt, diesen übrigens nicht sehr erheblichen Fehler auf Rechnung der Ungenauigkeit zu setzen, die einer Differenzbestimmung von wenig Wasser neben verhältnismäßig viel Salzsäure notwendigerweise anhaften muß.

Im Hinblick auf die stark endotherme Reaktion $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ hatte es bisher etwas Befremdendes, daß Chlormagnesium schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht Salzsäure abspaltet². Auf Grund der vorliegenden Untersuchung hat man die Erklärung hierfür darin zu suchen, daß der endothermen Endreaktion exotherme Reaktionen vorausgehen, bei denen gleichfalls Salzsäure frei wird. Wenn nun die Technik, wie

¹ NERNST, Theoret. Chemie, S. 48.

² Vergl. FISCHER, „Zur Kenntnis der Wärmeausnutzung in d. chemischen Industrie“. Zeitschr. angew. Chem. 1888, 549.

beispielsweise im WELDON-PECHINEY-Verfahren, gleich von Anfang an Oxyd zu dem Chlorid zumischt, so verhindert sie zwar den Eintritt dieser exothermen Reaktionen. Sie erreicht aber, abgesehen davon, daß das feste Oxychlorid der praktischen Handhabung weniger Schwierigkeiten entgegenstellt als flüssiges Chlorid, noch den Erfolg, daß sie das Gemisch zunächst ohne großen Salzsäureverlust ziemlich weit entwässern und dann bei höherer Temperatur eine konzentriertere Säure herstellen kann. Am zweckmäßigsten würde man dabei so verfahren, daß man ein Gemisch, welches etwas mehr als 1 Mol Oxyd auf 1 Mol Chlorid enthält, zuerst bei 300° entwässert. Hierauf müßte die zerkleinerte Masse, ohne Wasserdampf überzuleiten möglichst schnell in einer Muffel auf etwa 700° erhitzt werden. Zum Schlusse wären dann bei derselben Temperatur die letzten Reste von Chlorid durch wenig Wasserdampf zu zersetzen. Ob sich allerdings diese gesonderten Operationen praktisch durchführen lassen, kann hier nicht untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Gleichgewichtslage der Reaktion $\text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{Cl}_2$ ermittelt. Bei Temperaturen von 550° an war das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen. Die aus zwei Konstanten berechnete Wärmetönung wurde im Einklang gefunden mit dem Werte, der sich aus den kalorimetrischen Daten ermitteln ließ. Es war so möglich, die Reaktionsisothermen auch für diejenigen Temperaturen rechnerisch zu bestimmen, bei denen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen das Gleichgewicht experimentell nicht zu erreichen war.

2. Es wurde die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlormagnesium zwischen 350—700° genauer untersucht. Zwischen etwa 350 bis 505° stellt sich ein Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg(OH)Cl} + \text{HCl}$ ein, dessen Reaktionsisothermen mit steigender Temperatur kleiner werden. Die Hälfte der Salzsäure spaltet sich also bei der Chlormagnesiumzersetzung exotherm ab. Dies liefert die Erklärung dafür, daß diese Abspaltung schon bei niedriger Temperatur vor sich geht. Zwischen 500—510° liegt die Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats Mg(OH)Cl . Oberhalb dieser Temperatur stellt sich das Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{MgO} + 2\text{HCl}$ ein, dessen Reaktionsisothermen nun auch gemäß der endothermen Wärmetönung der nach rechts verlaufenden Reaktion mit steigender Temperatur größer werden.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. DIEFFENBACH ausgeführt, dem ich für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Darmstadt, Chem.-techn. u. elektroch. Institut d. techn. Hochschule, Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1906.

Über die Legierungen des Palladiums mit Gold.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Palladium-Goldlegierungen kommen in der Natur vor. So enthält das bei Porpez in Brasilien in einem Eisenglanze vorkommende Ore pudre (faules Gold) nach BERZELIUS¹ 85.98% Au, 9.85% Pd und 4.17% Ag. Eine andere Palladium-Goldlegierung² ist bei Taguaril bei Subara gefunden und enthält nach SEAMON neben Spuren von Ag und Fe 91.06% Au und 8.21% Pd, entsprechend der Formel Au_6Pd .

Ferner finden sich noch folgende Angaben über Palladium-Goldlegierungen. Die Vereinigung von Gold und Palladium findet nach FISCHER³ ohne Feuererscheinung statt. Nach GRAHAM⁴ wirkt ein Goldgehalt von 50% in der Legierung noch nicht merklich auf das Absorptionsvermögen des Palladiums für Wasserstoff ein, denn eine so zusammengesetzte Legierung konnte als negativer Pol im Voltameter noch das 459.9fache ihres Volumens an Wasserstoff aufnehmen, während reines Palladium unter gleichen Verhältnissen das 956.3fache seines Volumens absorbierte. In dieser Hinsicht verhält sich also das Gold dem Silber sehr ähnlich und unterscheidet sich wie dieses erheblich vom Kupfer (siehe dort). Nach WOLLASTON⁵ besitzt das Palladium die Eigenschaft, die Farbe einer großen Quantität Goldes zu verdecken, die Legierung von 6 Teilen Gold mit einem Teil Palladium ist fast weiß. Nach CHENEVIX⁶ ist

¹ *Pogg. Ann.* 35, 514.

² MALLEY, *Chem. News* 46, 216.

³ *Schweiggers Journ.* 51 (1827), 192.

⁴ *Pogg. Ann.* 138 (1868), 49.

⁵ *Neues allgem. Journ. d. Chemie von A. F. Gehlen* 5 (1805), 183.

⁶ *Neues allgem. Journ. d. Chemie von A. F. Gehlen* 1 (1808), 174.

eine Legierung aus gleichen Teilen Gold und Palladium grau, so hart wie Stabeisen, weniger duktil als die Metalle für sich und hat ein spezifisches Gewicht von 11.079. Nach Cock ist eine Legierung aus einem Teil Palladium und vier Teilen Gold weifs, hart und duktil.

Es erschien in Anbetracht einer von TAMMANN¹ aufgestellten Regel von Interesse, der Aufnahme der Schmelzdiagramme der Palladium-Kupfer- und Palladium-Silberlegierungen die Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes der Palladium-Goldlegierungen folgen zu lassen. Kupfer, Silber, Gold bilden bekanntlich eine natürliche Elementengruppe im engeren Sinne, und die von TAMMANN aufgestellte Regel sagt aus: „dafs die Glieder einer solchen Gruppe mit einem beliebigen Elemente entweder alle Verbindungen bilden, oder dafs sich keines der Elemente der natürlichen Gruppe mit jenem Elemente verbindet.“

Es sei vorweggenommen, dafs in unserem Falle eine Bestätigung dieser Regel gefunden wurde.

Die Schmelzversuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie in der Mitteilung über Palladium-Kupferlegierungen² angegeben worden ist. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und im Schmelzdiagramm Fig. 1 in der üblichen Weise graphisch

Tabelle 1.

Palladiumgehalt in Gewichtsprozenten	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Intervall
0	1064°		
10	1271	1221°	50°
20	1373	1348	25
30	1425	1405	20
40	1459	1444	15
50	1481	1471	10
60	1499	1494	5
70	1512	1507	5
80	1524	1524	0
90	1534	1534	0
100	1541		

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 113.

² Z. anorg. Chem. 51 (1906), 223.

dargestellt. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen, erstere wurden bis 300° hinunter verfolgt.

Was die Form der Abkühlungskurven anbetrifft, so zeigten die der höheren Goldkonzentrationen (bis etwa 50% Au) keine Halte-

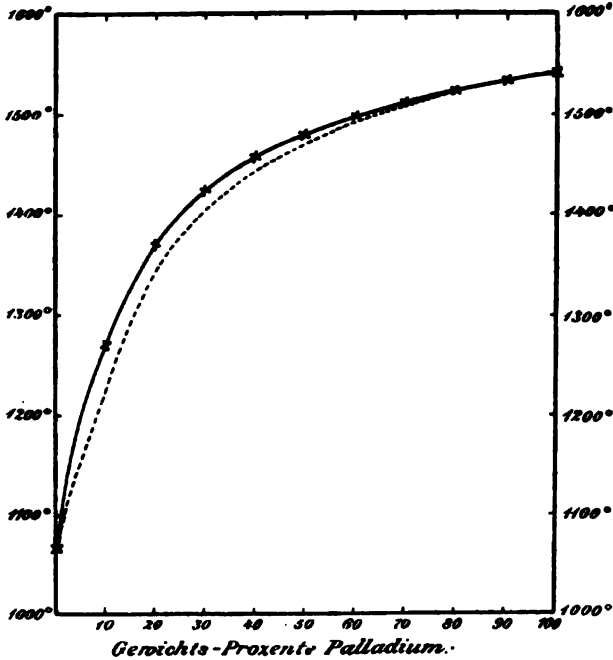


Fig. 1. Schmelzkurve der Palladium-Goldlegierungen.

punkte, sondern deutliche Kristallisationsintervalle, die mit wachsendem Palladiumgehalte immer kleiner wurden. Bei einem Gehalte von 60 und 70% Palladium betrug das Kristallisationsintervall nur noch ca. 5° , die Form der Abkühlungskurve kam also der eines reinen Stoffes sehr nahe. Bei einem Gehalte von 80 und 90% Palladium war kein Kristallisationsintervall mehr zu erkennen, indem die Form der Abkühlungskurven sich nicht mehr von der eines reinen Stoffes unterschied.

Die Gestalt der Schmelzkurve in Verbindung mit der eben beschriebenen Form der Abkühlungskurven läßt schließen, daß Palladium und Gold eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Zur Annahme einer Verbindung zwischen Palladium und Gold liegt kein Grund vor.

Die Form der Schmelzkurve ist, wie bei den Palladium-Silber-

legierungen und im Gegensatze zu den Palladium-Kupferlegierungen konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt. Auffallend ist das zuerst sehr starke Ansteigen der Temperatur des Kristallisationsbeginnes auf der palladiumarmen Seite, welches sich bei steigendem Palladiumgehalte allmählich verringert und schließlich einen sehr kleinen Wert annimmt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Schmelzkurve des Systems Palladium-Gold wesentlich von der des Systems Palladium-Kupfer¹, indem bei der letzteren auf der palladiumarmen Seite ein sehr schwaches, auf der palladiumreichen Seite ein sehr starkes Ansteigen der Temperatur des Kristallisationsbeginnes, und demgemäß eine konvexe Krümmung der Schmelzkurve gegen die Konzentrationsachse beobachtet wurde. Die Schmelzkurve des Systems Palladium-Silber steht in ihren Eigenschaften ungefähr in der Mitte zwischen diesen beiden extremen Fällen, entsprechend der Stellung des Silbers als mittleres Element der natürlichen Gruppe. Auch hier ist zwar die Schmelzkurve (konkav zur Konzentrationsachse) gekrümmt, doch nähert sich ihre Gestalt schon mehr der einer Geraden. Folgende Zusammenstellung diene noch zur Übersicht über diese eigentümlichen durch die Form der einzelnen Schmelzkurven bedingten Verhältnisse.

Der Schmelzpunkt des Palladiums wird durch Zusatz von

10% Cu	um 94°
10% Ag	„ 26°
10% Au	„ 7°

erniedrigt.

10% Palladium erhöhen den Schmelzpunkt des

Cu	um 7.0°
Ag	„ 98.5°
Au	„ 207.0°

Wie schon bei der Beschreibung der Gestalt der Abkühlungskurven erwähnt ist, nimmt das Kristallisationsintervall bei steigendem Palladiumgehalte kontinuierlich ab, und ist bei einem Gehalte von etwa 80% Palladium so gut wie Null. Bei den Palladium-Kupferlegierungen finden wir dagegen das kleinste Kristallisationsintervall auf der palladiumarmen Seite. Gemeinsam ist beiden Systemen die im allgemeinen relativ geringe Gröfse dieser Kristallisationsintervalle, wodurch sie sich von dem System Palladium-Silber mit seinen verhältnismäfsig beträchtlichen Kristallisationsintervallen unterscheiden.

¹ l. c.

Die Struktur der Schlitze der Palladium-Goldlegierungen stand im wesentlichen im Einklang mit den aus ihrem Diagramm gezogenen Schlüssen. Sie zeigten im ungeätzten Zustande ein vollkommen homogenes Aussehen. Auch im geätzten Zustande ließen sie entsprechend den kleinen Kristallisationsintervallen im allgemeinen einen hohen Grad von Homogenität erkennen.

Fig. 1 und 2 Tafel IV zeigen Reguli mit einem Gehalte von 10 resp. 20% Gold, welche durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert waren. Wir erkennen in Fig. 1 schwarz umränderte, ziemlich scharfkantig begrenzte Polygone, deren Inneres mit zahlreichen Ätznäpfchen bedeckt ist. Es zeigt sich hier dieselbe auffallende Erscheinung, wie sie schon bei den Palladium-Silberlegierungen beobachtet worden ist. Da die Schmelzkurve aussagt, daß sich zuerst palladiumreichere Kristalle ausscheiden, und da mit steigendem Goldgehalte eine Abnahme des Angriffes durch Salpetersäure anzunehmen ist, so sollte man eine stärkere Angreifbarkeit des Inneren der Kristallpolygone und demgemäß eine helle Umrandung derselben erwarten. Das tritt jedoch erst bei einem Gehalte von 80% Palladium (Fig. 2 Tafel IV) ein. Immerhin kann in beiden Fällen, entsprechend dem geringen Betrage des Kristallisationsintervalles, der Unterschied in der Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Kristalle und der flüssigen Phase nur gering sein.

Bei den Schliffen mit 30% Gold und darüber war die Angreifbarkeit durch Salpetersäure so gering geworden, daß auch durch ein zehn Minuten lang fortgesetztes Kochen mit konzentrierter Salpetersäure keine Ätzung mehr zu erzielen war. Die folgenden Schlitze wurden daher mit verdünntem Königswasser geätzt. Fig. 3, 4 und 5 Tafel IV stellen derartig behandelte Schlitze mit 40, 50 und 70% Gold dar. Man erkennt in ihnen die im allgemeinen ziemlich scharfkantige Begrenzung der Kristallpolygone. (Bei den Palladium-Kupfer- und Palladium-Silberlegierungen zeigten die Kristallpolygone im allgemeinen abgerundete Ecken.) Die einzelnen Kristallpolygone sind sehr gleichmäßig von der Mitte bis zum Rande hin geätzt, zeigen also im Einklange mit dem geringen Betrage des Kristallisationsintervalles eine sehr homogene Zusammensetzung. Der Umstand, daß einige Polygone dem Ätzmittel größeren Widerstand geleistet haben und daher heller geblieben sind als andere, die durch das Ätzmittel stark angegriffen sind und demgemäß eine dunklere Färbung zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß die Schliff-

fläche die einzelnen Kristalle in verschiedener Richtung durchschnitten hat. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei reinen Metallen, speziell beim reinen Palladium (vgl. Fig. 2 der Tafel Palladium-Kupferlegierungen)¹. Fig. 6 Tafel IV stellt einen Schliff mit 90% Gold dar. Da durch Ätzen mit Königswasser kein deutliches Bild erzielt wurde, so wurde er mit Bromwasser behandelt. Auch hier ist die recht homogene Beschaffenheit und polygonale Struktur der Legierung deutlich zu erkennen.

Was die Farbe der Legierungen anbetrifft, so war dieselbe bei einem Gehalte von 10% Palladium schon fast weiß. Ihre Härte stieg mit zunehmendem Palladiumgehalte von der des Goldes, welche etwa $2\frac{1}{2}$, nach der Mohsschen Härteskala betrug, allmählich an, schien bei einem Gehalte von ca. 70% Palladium ein Maximum von etwa $3\frac{1}{2}$ zu erreichen, um bei weiterem Steigen des Palladiumgehaltes allmählich auf die Härte des Palladiums (ca. 3) zu sinken.

Wir sehen also, daß die Schmelzdiagramme der Systeme Palladium-Kupfer, Palladium-Silber, Palladium-Gold darauf hinweisen, daß keines der Elemente der natürlichen Gruppe Kupfer, Silber, Gold mit dem Palladium eine Verbindung eingeht, in Übereinstimmung mit der oben erwähnten von TAMMANN über die Verbindungsfähigkeit der Elemente untereinander aufgestellten Regel.

Das gleichartige Verhalten dieser drei Elemente gegenüber Palladium geht aber noch über diese Regel hinaus. Nach den Aussagen des Schmelzdiagrammes besteht nämlich zwischen jedem dieser Elemente einerseits und Palladium andererseits vollkommene Mischbarkeit, sowohl im flüssigen, wie auch im festen Zustande.

¹ Z. anorg. Chem. 51, Tafel II.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, Oktober 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1906.

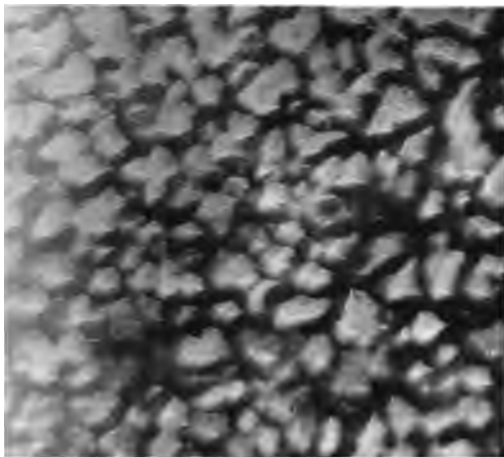


Fig. 1. 90% Ag + 10% Pd
Mit Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.

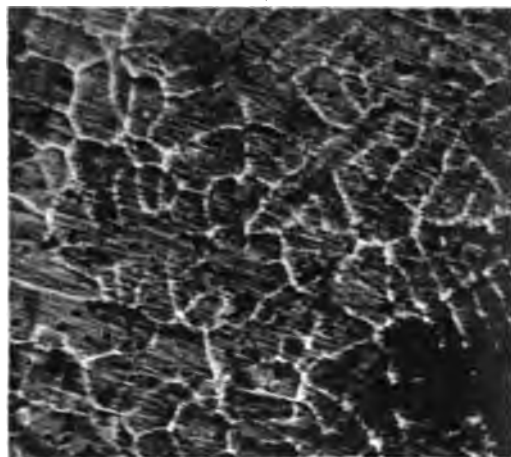


Fig. 2. 70% Ag + 30% Pd
Mit Salpetersäure geätzt. 70fache Vergrößerung.

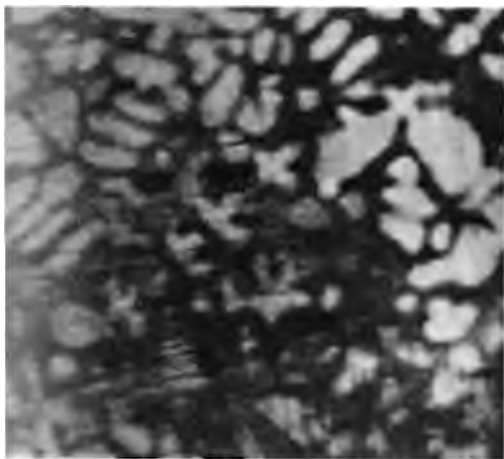


Fig. 3. 70% Ag + 30% Pd
Mit Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

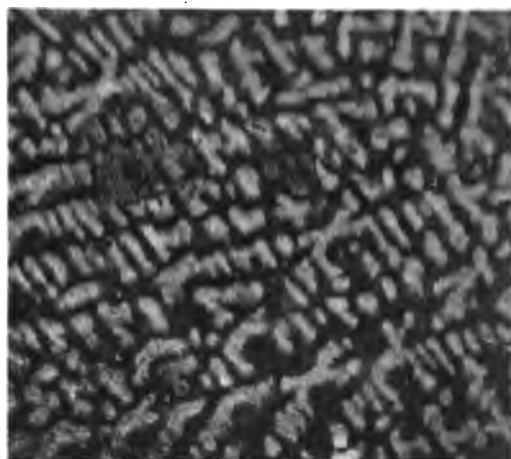


Fig. 4. 40% Ag + 60% Pd
Mit Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

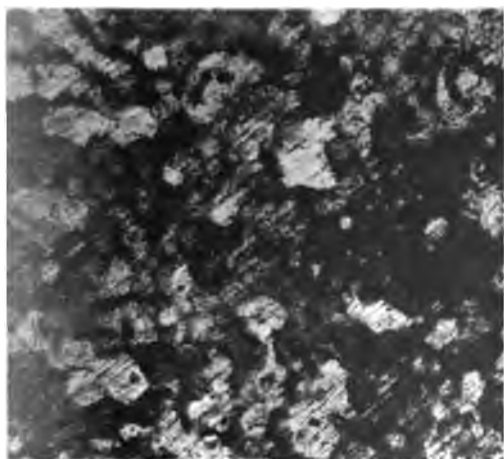


Fig. 5. 20% Ag + 80% Pd

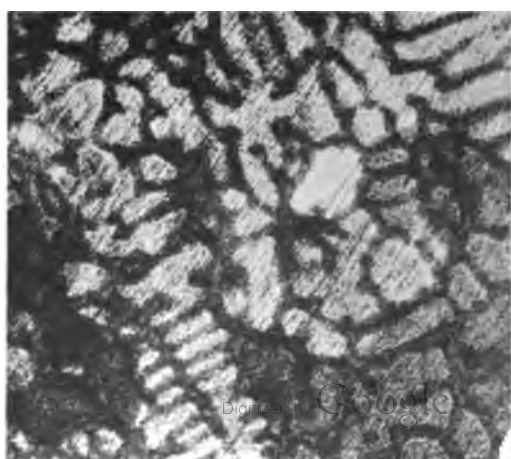


Fig. 6. 10% Ag + 90% Pd



Fig. 1. 10% Au + 90% Pd. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert. 70fache Vergrößerung.

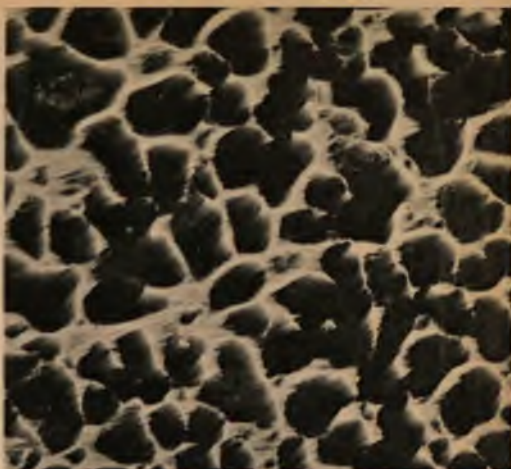


Fig. 2. 20% Au + 80% Pd. Durch Kochen mit conc. Salpetersäure geätzt und dann leicht überpoliert. 70fache Vergrößerung.



Fig. 3. 40% Au + 60% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

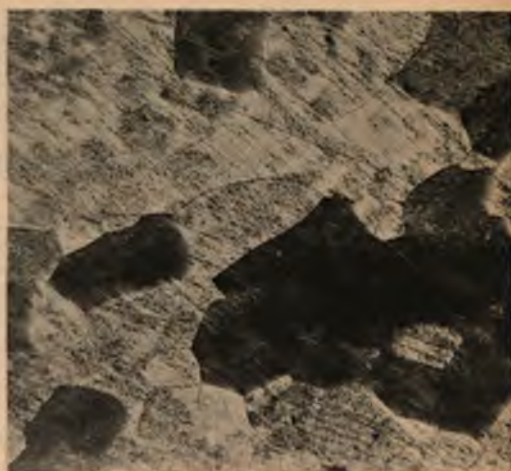


Fig. 4. 50% Au + 50% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 5. 70% Au + 30% Pd. Mit verd. Königswasser geätzt. 70fache Vergrößerung.



Fig. 6. 90% Au + 10% Pd. Mit Bromwasser geätzt. 70fache Vergrößerung.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein grösserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aussereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. — Ein Band kostet A 12.—.

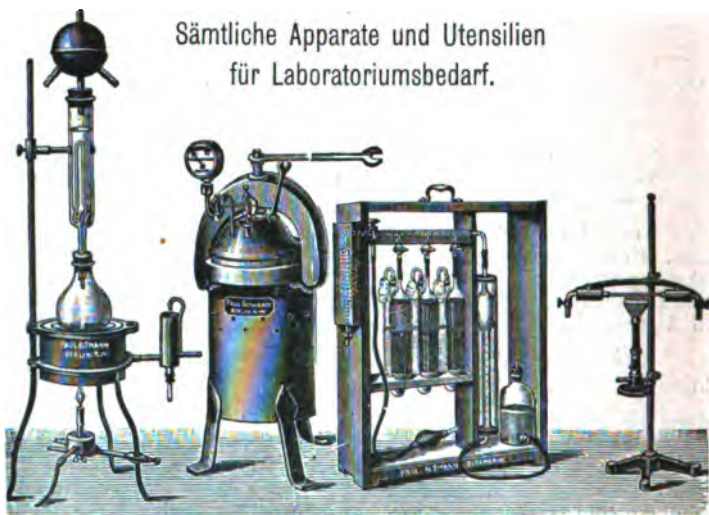
Paul Altmann

Luisenstrasse 47 **Berlin NW. 6** Ecke Schumannstr.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.

Sämtliche Apparate und Utensilien
für Laboratoriumsbedarf.



== Große illustrierte Kataloge für Interessenten franko. ==

Neue Trockenkästen mit Einrichtung für vorgewärmte Luft. Modell I. Chem. Universitäts-Institut Berlin.

Verbesserte Siedebliche nach v. Babo. D. R. G. M.

Neue Verbrennungsöfen für Elementaranalyse nach Prof. Volhard.

Autoklaven für Hochdruck von 10 bis 200 Atmosphären.

Calorimeter zur Brennwertbestimmung nach Mahler — Kroeker Hempel etc. — **Bodenkundliche Apparate.**

Gasanalytische Apparate — **Molekulargewichtsbestimmungsapparate,**
Maßanalytische Apparate — **Normalinstrumente.**

== Einrichtung von Nahrungsmittel-Untersuchungs-Laboratorien. ==

Bechergläser — **Kochflaschen** — **Destillationskolben** — **Reagiergläser** aus widerstandsfähigem Hartglas (Spezial-Marke). — **Anerkannt beste Glas-Qualitäten** — etc. etc. etc.

Anfertigung wissenschaftlicher Apparate und Gerätschaften im Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. AEBIG-Breslau, J. M. VAN BEMMELLEN-Leiden, M. BEETHÉLOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÖSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und Richard Lorenz
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. XXXVII. Mit 21 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	397
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 49, 50, 51	434
Sachregister für die Bände 49, 50, 51	439
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 51.	

Dieses Heft ist ausgegeben am 18. Dezember 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 12. Dezember 1906):

- A. Altmann, Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetatlösungen. (19. November 1906.)
- Franz Fischer und Karl Massenex, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. (21. November 1906.)
- A. Gutbier und R. Bünz, Über die Peroxyde des Wismuts. V. (25. November 1906.)
- K. van Emster, Über Dichte und Prozentgehalt wässriger Überchlorsäurelösungen. (27. November 1906.)
- W. Ostwald, Bericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1907. (27. November 1906.)
- S. E. Moody, Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen bei Gegenwart von Jodiden und Jodaten. (27. November 1906.)
- H. v. Wartenberg, Über das Cyan-Cyanwasserstoff- und Acetyleneleichgewicht. (2. Dezember 1906.)
- S. E. Moody, Die jodometrische Bestimmung von Tonerde und von freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen. (2. Dezember 1906.)
- F. A. Gooch und M. A. Phelps, Die Trennung von Arsen und Kupfer als Ammoniummagnesiumarsenate. (2. Dezember 1906.)
- E. Jännecke, Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. II. (7. Dezember 1906.)
- F. Eisner, W. Heller und Otto Ruff, Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs. (10. Dezember 1906.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXVII.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Von

W. GUETLER.

I. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konstitution.

Mit 21 Figuren im Text.

Die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen ist schon des öfters von verschiedenen Forschern studiert worden, doch ist es bislang nicht gelungen, Zusammenhang in die gefundenen Erscheinungen zu bringen, vor allem nicht, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konstitution der Legierungen zu erkennen. Schuld daran ist wohl zunächst, daß so häufig zur Zeit, wo die elektrischen Leitfähigkeitskurven größtenteils aufgestellt wurden, eine klare Erkenntnis der Konstitution noch fehlte, ferner, daß die gefundenen Daten, anstatt zu elektrischen Leitfähigkeitskurven, zu Widerstandskurven vereinigt wurden, in denen, wie wir sehen werden, die vorhandenen Gesetzmäßigkeiten sich verschleiern, und endlich drittens, daß das Fehlen einer führenden Theorie es jenen Forschern unmöglich machte, ihre Versuche systematisch zu leiten. Die Neigung, aus den gefundenen Knicken in den Leitfähigkeitskurven auf Verbindungen zu schließen, und die vollständige Diskordanz zwischen ihren so aufgestellten Formeln und den durch sorgfältige Konstitutionsuntersuchungen sich ergebenden, hat dann allmählich das Vertrauen in die Existenz einfacher Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Konstitution der Legierungen untergraben, ganz mit Unrecht, wie wir sehen werden.

Noch immer verdanken wir fast den größeren Teil des gesamten Versuchsmaterials auf diesem Gebiete den klassischen Arbeiten

MATTHIESSENS (1858—1867) (1),¹ der auch zum ersten Male versuchte, einen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Konstitution der Legierungen zu finden.

Er teilte die Metalle in folgende zwei Gruppen ein:

Metalle, deren Leitfähigkeit durch { A wenig geändert wird
Zusatz eines andern Metalles . . { B sehr stark geändert wird.

*Typen der E. Leitf.
nach Matthiessen.*

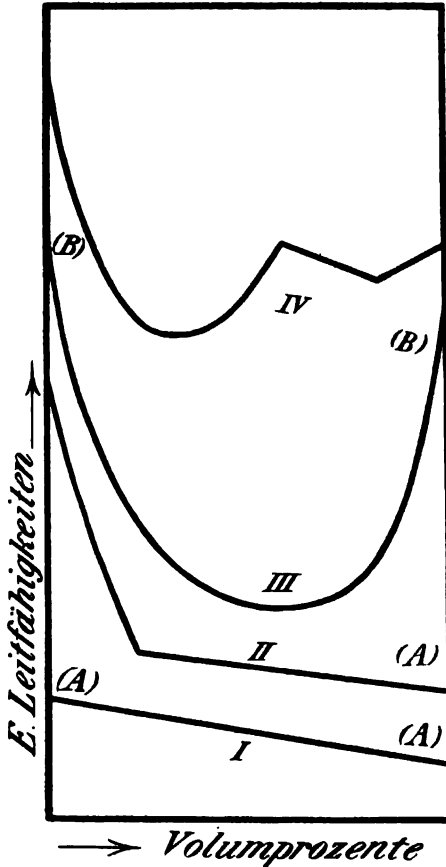


Fig. 1.

(A) bedeutet Metall der Gruppe A
(B) " " " " B.

Kurven sind dann komplizierter, und es gelang MATTHIESSEN nicht, für diese irgend welche Gesetzmäßigkeit aufzustellen. Die theore-

Bei der Kombination der Metalle A—A läßt sich die Leitfähigkeit berechnen unter der einfachen Annahme, daß die elektrische Leitfähigkeit der Legierung gleich ist der Summe der elektrischen Leitfähigkeit der voneinander getrennten und etwa als Drähte zur gleichen Länge aneinandergelöteten einzelnen Metalle. Die Leitfähigkeitskurve, gegeben in Volumprozenten, ist darum im Falle A—A eine gerade Linie. In allen anderen Fällen ist die Leitfähigkeit weitaus kleiner, niemals größer. Er teilt demnach die elektrischen Leitfähigkeitskurven der Legierungen in vier Typen ein (Fig. 1), je nach den Gruppen, denen die beiden kombinierten Metalle angehören (I. Gruppe A mit A, II. Gruppe A mit B, III. Gruppe B mit B). Ein weiterer Fall tritt auf, wenn Verbindungen vorliegen (IV); die

¹ Alle Literaturnachweise siehe am Schluss.

tische Deutung der ersten drei Typen gibt er in der Weise: Die Kombinationen der Gruppe $A-A$ sind ununterbrochene Reihen fester Lösungen (Mischkristalle). Bei den Metallen der Gruppe B soll Zusatz eines fremden Metalles Umwandlungen in eine andere Modifikation erzeugen, die um so vollständiger ist, je höher der Zusatz des fremden Metalles ist.

MATTHIESSEN mußte auf Grund der falschen Voraussetzungen seinerzeit über die Konstitution der Legierungen zu falschen Resultaten kommen. Seine Theorien sind heute fast in jedem Punkte so vollständig unhaltbar geworden, daß ich nicht weiter auf dieselben zurückkommen werde. Der Wert des reichen, von ihm gegebenen Tatsachenmaterials erscheint darum nicht geschmälert. Auch die Diskussion der Resultate MATTHIESSENS durch Le CHATHELIER (2) wurde naturgemäß durch die unvollkommene Kenntnis der Konstitution der Legierungen beeinträchtigt. Er nahm a priori an, daß die elektrische Leitfähigkeit solcher Legierungen, die einfache Gemenge ihrer Komponenten darstellten, additiv sei, und bestritt MATTHIESSENS Ansicht, daß die starke elektrische Leitfähigkeitserniedrigung mancher Legierungen einer Umwandlung zuzuschreiben sei; es schien ihm wahrscheinlicher, daß hier isomorphe Mischungen vorlägen und er beklagte, daß diese Schlussfolgerung sich nur schwierig würde bestätigen lassen. Mehrfach in MATTHIESSENS Kurven auftretende stumpfe Spitzen deutete er als Verbindungen (so irrtümlich $SbCu_4$, $AgCu_3$).

Dementgegen nimmt ROOZEBOOM (3) an, daß bei Legierungen, die aus Gemengen ihrer Komponenten bestehen, bald der spezifische Widerstand, bald die elektrische Leitfähigkeit eine additive Größe darstellen, meist aber unregelmäßige Zwischenwerte sich ergeben würden. Er hielt auch stärkere Krümmung für möglich, so daß die Form erreicht wurde, welche, wie er deutlich erkannte, kontinuierlichen Reihen von Mischkristallen zukommt ($Ag-An$). Aus der Gestalt der Kurven MATTHIESSENS vermutete er in beschränktem Maße Mischkristalle auch bei $Sn-Bi$, $Pb-Bi$ und $Ag-Cu$ (allerdings nur bis zu 1%). Am Ende seiner Betrachtung über die elektrische Leitfähigkeit kommt ROOZEBOOM „zu dem Schluss, daß die existierenden Versuche über das Leitungsvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluß geben können“.

Früher schon (1896) wurde aus anderen Gesichtspunkten heraus von RAYLEIGH (4) und im folgenden Jahre in derselben Weise von LIEBENOW (5) eine Theorie gegeben, welche die bei den Legie-

rungen sich häufig zeigende auffällige Vermehrung des Widerstandes gegenüber dem Widerstande der Komponenten mit dem Peltierschen Phänomen und der Entstehung thermoelektrischer Gegenströme in Verbindung bringt. Bei LIEBENOW ergab sich daraus die Folgerung, daß Metallverbindungen stets durch eine scharfe Spitze der elektrischen Leitfähigkeitskurve ausgezeichnet sein müßten.

An dieser Stelle sollte nur untersucht werden, ob auf Grund des gegebenen Tatsachenmaterials sich nicht doch zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konstitution der Legierungen Beziehungen aufstellen ließen.

Zu diesem Zwecke wurden alle erreichbaren Angaben, auch alle vereinzelt Notizen gesammelt, und die in den verschiedensten Einheiten gegebenen Maße auf ein gemeinsames Maß (elektrom. C.G.S.) umgerechnet.¹

Ferner wurde überall statt des spezifischen Widerstandes die elektrische Leitfähigkeit berechnet und die in Gewichts- oder Atomprozenten gegebenen Daten auf Volumprocente umgerechnet.

Das zu besprechende Material ist nun in der Weise geordnet, daß zuerst Metallegierungen mit linearer Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Volumkonzentration, dann einige mit stark verringerter Leitfähigkeit gegeben werden sollen. Aus dem bei diesen Gruppen angestellten Vergleich mit der Konstitution werden sich dann zwei einfache Regeln ergeben, mit deren Hilfe sich das weitere, äußerst verschiedenartige Material wird in einige weitere Gruppen einordnen und durchsprechen lassen.

Erster Abschnitt.

Legierungen mit linearer Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Volumkonzentration.

Die hierher gehörenden Legierungen sind:

SnZn untersucht von MATTHIESSEN (6, 7) und SCHULZE (35)				
SnPb	„	„	„	(6, 7), ROBERTS (11) und WEBER (17)
SnCd	„	„	„	(7)
PbCd	„	„	„	(7)
ZnCd	„	„	„	(6, 7)

¹ Im folgenden sind, wo nichts ausdrückliches bemerkt wird, die E. Lf. stets im elektromagnetischen Einheiten $\times 10^{-4}$ gegeben.

Alle vier Autoren stimmen darin überein, daß die untersuchten Leitfähigkeiten dieser Legierungen lineare Funktionen der Volum-

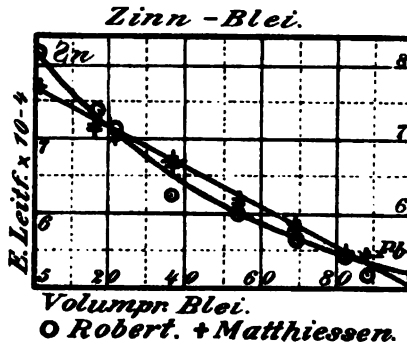


Fig. 2.

konzentration seien. In erster Annäherung¹ ist das in der Tat der Fall, wie aus Fig. 2—4 ersichtlich ist.² Selbst bei den Legierungen

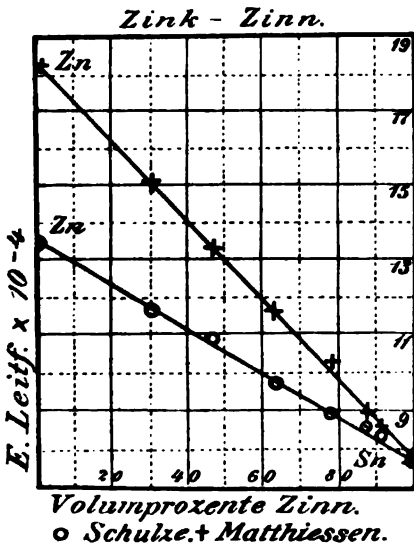


Fig. 3.

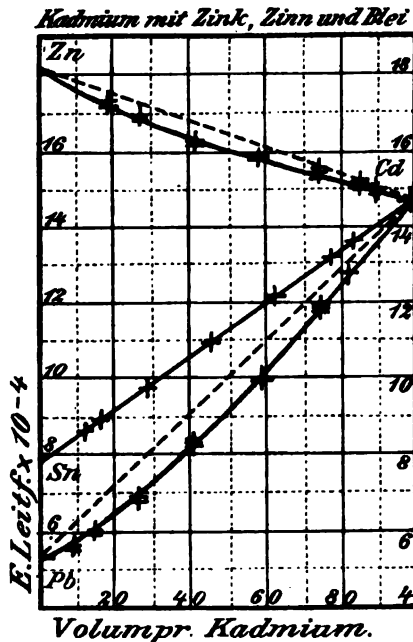


Fig. 4.

¹ Auf die kleinen Abweichungen soll hier vorerst noch nicht eingegangen werden.

² WEBERS beiden Werte schliessen sich den übrigen Beobachtungen nicht an und sind darum fortgelassen.

von Zinn mit Blei sind die Abweichungen nur gering, trotz der niedrigen absoluten Werte der Leitfähigkeiten.¹ Sie bewegen sich fast durchweg unter 2%. Wir werden sehen, daß, sobald Mischbarkeit in festem Zustande auftritt, ganz andere Größenordnungen dieser prozentischen Abweichungen auftreten.

Charakteristisch ist vor allem, daß, je näher man den reinen Metallen kommt, desto weniger die prozentische Abweichung der elektrischen Leitfähigkeit von der geraden Linie von kleinen Änderungen der Konzentration abhängig ist.

Von diesen fünf Legierungen ist nun bekannt, daß Mischkristallbildung in ihnen nicht in nennenswertem Maße auftritt.

Die in der Literatur sich findenden Schmelzdiagramme geben leider alle nicht in exakter Weise Aufschluß über die Ausdehnung der eutektischen Horizontale. Für das System Zn-Cd ist überhaupt hierüber ein Aufschluß nicht zu erhalten, während bezüglich der vier anderen Legierungen, die in den Arbeiten von KAPP(44) und RUDBERG(37) enthaltenen thermischen Daten eine Feststellung der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ermöglichen. Mit Hilfe der von TAMMANN(50) angegebenen Methode der Extrapolation der eutektischen Zeiten ergibt sich, daß die eutektische Horizontale bis zu den Konzentrationen der reinen Metalle verfolgt werden kann. Nur bei den Sn-Pb-Legierungen läßt sie sich nach RUDBERG über 90, nach KAPP über 95 Gewichtsprocente Blei hinaus nicht mehr verfolgen, worauf später zurückgekommen werden wird.

In stärkerem Maße² treten jedenfalls in diesen Legierungen Mischkristalle nicht auf und es ergibt sich in Übereinstimmung mit der Annahme Le CHATELIERS (vgl. S. 399) als erste Regel, daß eine in erster Annäherung geradlinige Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung bei denjenigen Legierungen auftritt, die Mischkristalle nicht bilden.

¹ Die Zinn-Bleikurve von ROBERTS (○) ist mit der Induktionswaage bestimmt und deckt sich nicht ganz mit den exakteren Werten MATTHIENSSENS.

Die beiden Zink-Zinnkurven sind auf Grund des Wertes für Zinn auf gleichen Maßstab umgerechnet. Sonderbarerweise decken sie sich nicht, sind aber beide exakt gerade Linien.

² 0.02 % verraten sich nach dem folgenden schon deutlich auf der Leitfähigkeitskurve (vergl. Fig. 11, S. 410).

Zweiter Abschnitt.

Legierungen mit stark herabgedrückter elektrischer Leitfähigkeit.

Als Typus der Kurven dieser Gruppe darf wohl die Gold-Silberkurve gelten. Dieselbe ist durch MATTHIessen (7), ROBERTS (11) und STRONDHAL und BARUS (14) übereinstimmend festgelegt, nur ein

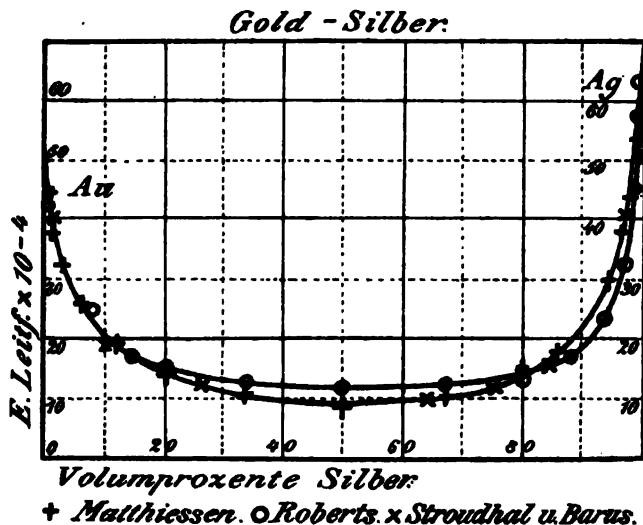


Fig. 5.

vereinzelter Wert, den DEWAR und FLEMING (24) geben, schließt sich den übrigen nicht an.

Die Form der Kurve ist dadurch gekennzeichnet, daß sie nahe den Achsen der reinen Metalle sehr steil ansteigt und den elektrischen Leitfähigkeitsbetrag derselben mit einem sehr großen Differentialquotienten erreicht. Das Minimum ist sehr breit und flach. Die Kurve zeigt nirgends einen nachweisbaren Knick, sondern verläuft ganz kontinuierlich von einem reinen Metall zum andern.

Genau den gleichen Typus zeigt nun auch die elektrische Leitfähigkeitskurve der Nickel-Kupferlegierungen, welche FEUSSNER (27) bestimmt hat.¹ Eine vereinzelte Bestimmung von JAEGER und

¹ Verunreinigungen seiner Proben an Mn, Fe und Zn wurden dem Gehalte an Kupfer oder an Ni zugeschlagen, je nachdem welches Metall in kleinerer Menge vorhanden war.

DISSELHORST (32) fügt sich der Kurve genau ein. Zugunsten des Maßstabes ist in Fig. 6 das reine Kupfer nicht mit aufgenommen. Sein elektrischer Leitfähigkeitswert beträgt 62, also das 6fache der höchsten Ordinate der Zeichnung.

Nun haben die Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE (43) erwiesen, daß die Gold-Silberlegierungen in Form einer



Fig. 6.

unvollständigen Kurven noch zahlreiche weitere Bestätigungen desselben Typus wiederfinden.

Dritter Abschnitt.

Ist nun die Theorie, soweit sie bislang gegeben ist, richtig, so läßt sich für das Verhalten der Systeme mit begrenzter Mischbarkeit im festen Zustande folgendes voraussagen:

Von den reinen Metallen ausgehend wird zunächst die elek-

ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen erstarren, und dasselbe ist neuerdings auch für die Nickel-Kupferlegierungen durch eine Arbeit von TAMMANN und mir (54) gezeigt worden.

Wir begegnen hier also der zweiten Regelmäßigkeit, daß:

Die elektrische Leitfähigkeitskurve ununterbrochener Serien von Mischkristallen eine Gestalt mit tiefem Minimum aufweist, wie sie weiter oben bei den Gold-Silberlegierungen näher charakterisiert ist.

Leider sind diese beiden Legierungsreihen bislang die einzigen mit vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande, deren elektrische Leitfähigkeitskurven vollständig festgelegt sind; wir werden aber weiter unten bei den

trische Leitfähigkeitskurve so verlaufen, wie es die Regel für Mischkristalle verlangt, also fast senkrecht abstürzen, dabei sich ein wenig nach der Mitte umbiegend, bis sie die Konzentration des gesättigten Mischkristalles beiderseits erreicht. Zwischen diesen gesättigten Mischkristallen werden dann dieselben Verhältnisse herrschen, wie zwischen reinen Metallen, d. h. es muß hier wiederum in Volumprozenten sich eine nahezu gerade Linie ergeben. Die Kurve muß sich also aus drei Stücken zusammensetzen mit zwei scharfen Knicken bei den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle.

Kupfer-Kobalt.

Dieser Typus wird nun sehr schön vertreten durch die elektrische Leitfähigkeitskurve der Kupfer-Kobaltlegierungen, die REICHARDT (33) untersuchte.

Der Abfall am Kupfer ist außerordentlich steil. Zugunsten des Maßstabes der Figur ist der Wert für reines Kupfer selbst wiederum nicht mit in die Zeichnung aufgenommen. Sein elektrischer Leitfähigkeitswert beträgt hier das Vierfache der höchsten Ordinate der Zeichnung. Der Knick bei etwa 5% Co ist ein außerordentlich scharfer. An der Seite des Kobalt ist die Kurve leider noch nicht exakt untersucht, eine scharfe Wendung ist in der Nähe von Kobalt nötig, um den elektrischen Leitfähigkeitswert desselben zu erreichen. In der Mitte sind die Kurvenäste durch eine Gerade verbunden. Eine Reihe besonders bezeichneter Punkte (⊙) fällt aus derselben heraus, ordnet sich aber unter sich wieder in eine zweite gerade Linie. Gerade diese Punkte entsprechen Proben, welche wegen ihrer hohen Sprödigkeit in gegossenen Stäben und nicht wie die anderen in ge-

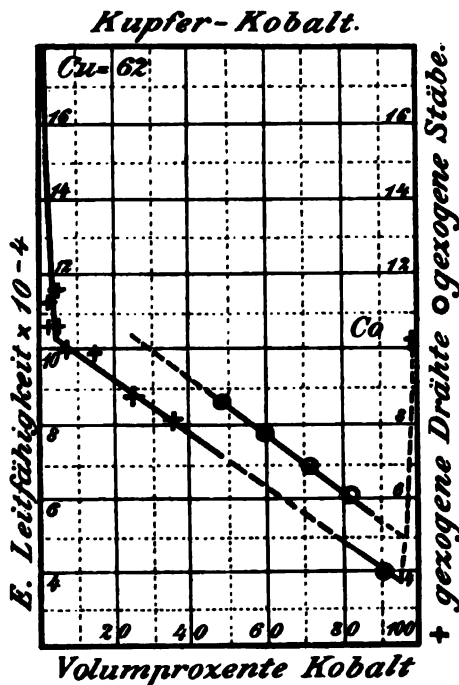


Fig. 7.

zogenen Drähten untersucht wurden. Es ist darum wohl nicht ungerechtfertigt, diese Abweichung der beiden geraden Linien voneinander, wie es bereits REICHARDT selber tat, einer konstanten Materialverschiedenheit zuzuschreiben, und die Kurve in der durch Strichelchen angedeuteten Weise zu ergänzen.

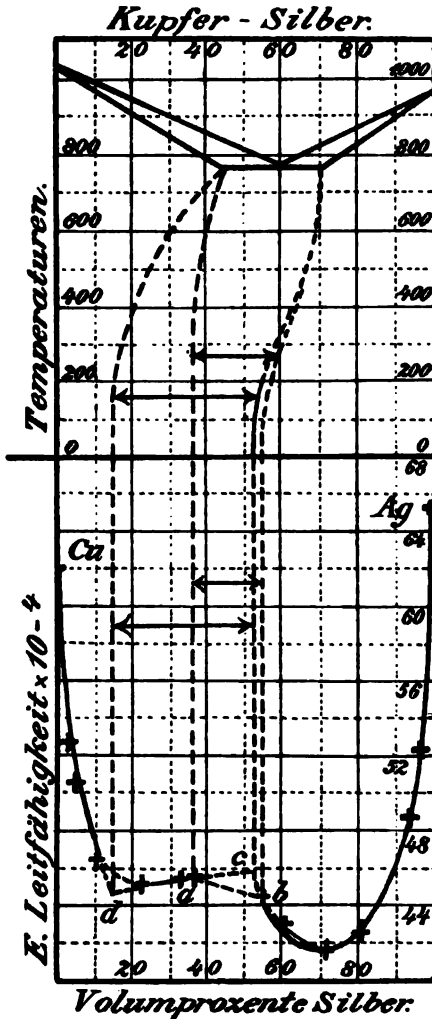


Fig. 8.

Was nun die Konstitution der Kobalt-Kupferlegierungen anbetrifft, so macht REICHARDT die Angabe, daß die Magnetisierbarkeit der Legierungen bis zu wenigen Prozenten Kupfer herab durch die ganze Reihe besteht, und daß ferner diese Magnetisierbarkeit durch die ganze Reihe hindurch beim Erhitzen bei der gleichen Temperatur verschwindet. Dadurch ist äußerst wahrscheinlich gemacht, 1. daß eine Verbindung nicht existiert, 2. daß in allen Legierungen bis zum gesättigten Mischkristall an der Kupferseite hin in der Tat derselbe kobaltreiche Mischkristall enthalten ist.

Kupfer-Silber.

Die Resultate der Untersuchungen MATTHIESSENS (7) betreffend die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Silberlegierungen¹ lassen sich, wie in der Fig. 8 ausgeführt ist, auf zwei Weisen zu einem Kurvenzuge vereinigen. Man kann ein kleineres geradliniges

¹ Einige Messungen von STRONDHAL und BARUS (14) schloßen sich den Daten MATTHIESSENS nicht an, und sind zugleich auch zu unvollständig um hier mit verwertet werden zu können.

Stück *ab* oder ein größeres *cd* annehmen, und dementsprechend auf eine kleinere oder größere Mischungslücke schließen.

Aus der thermischen Untersuchung von HEYCOCK und NEVILLE ergibt sich, daß in der Tat Silber und Kupfer Mischkristalle bilden, und daß auch eine Mischungslücke im kristallisierten Zustande

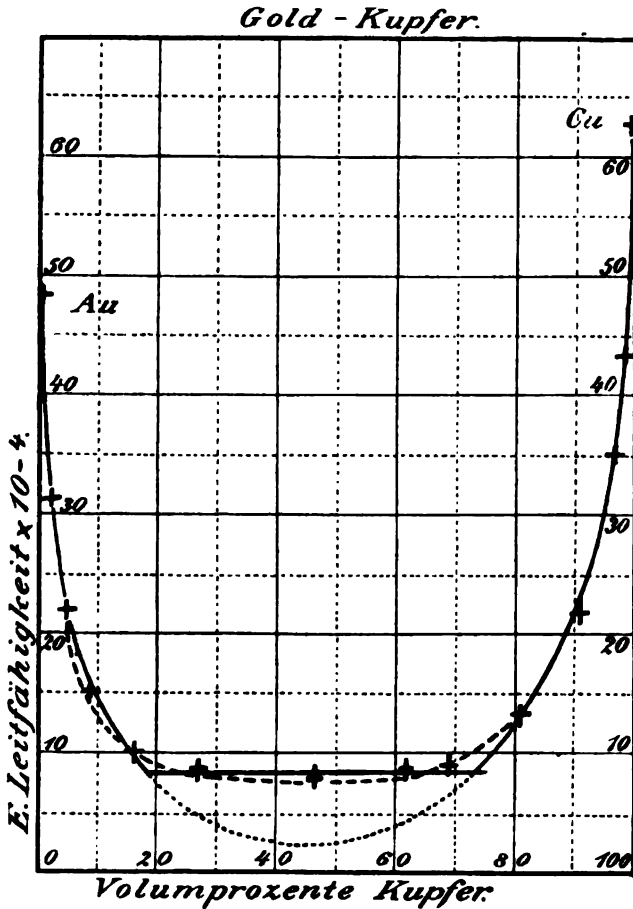


Fig. 9.

existiert. Bei der eutektischen Temperatur (780°) erstreckt sich diese Lücke etwa von 25 bis zu 50 Volumproz. Kupfer. Man hat dann anzunehmen, um Übereinstimmung mit MATTHIESSENS elektrischer Leitfähigkeitskurve zu erzielen, daß diese Mischungslücke sich mit fallender Temperatur verschiebt, etwa wie die gestrichelten Linien in Fig. 9 andeuten, und bei 20° (MATTHIESSENS Versuchs-

temperatur) die Konzentrationen der Knicke der einen oder der andern Kurve (15 und 52% Ag, oder 37 und 55% Ag) erreichen. Eine solche Verschiebung der Sättigungskonzentration ist in der Metallographie durchaus keine seltene Erscheinung (vgl. z. B. HAYCOCK und NEVILLE (41) Cu-Sn und SHEPHERD (47) Cu-Zn).

Kupfer-Gold.

MATTHIESSEN, (7) der die Leitfähigkeit der Kupfer-Goldlegierungen bestimmte, verbindet die gefundenen Punkte zu einer kontinuierlichen Kurve (vgl. die gestrichelte in Fig. 9). Ohne seinen Daten Zwang anzutun, läßt sich jedoch auch ein horizontales Stück einzeichnen, was dann dem Resultat der thermischen Analyse von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE, (42) die bei der eutektischen Temperatur eine Mischungslücke von 27 bis 88 Gewichtsproz. Gold fanden, entsprechen würde. Es wird häufig dann nicht leicht sein, unvollständige Mischbarkeit von vollständiger auf Grund der elektrischen Leitfähigkeitskurven zu unterscheiden, wenn die Neigung der beiden äußeren Äste schon sehr flach geworden ist, ehe der Schnittpunkt mit dem geradlinigen Mittelstücke erfolgt und es wäre sehr wünschenswert, die Reihe der Messungen MATTHIESSENS, die gerade in der Mitte der Kurve größere Lücken zeigt, zu vervollständigen.

Wismut mit Blei, Zinn, Antimon, Gold und Silber.

Die Legierungen von Wismut mit Zinn und Blei hat MATTHIESSEN (7), die letztere auch SCHULZE (35) genauer untersucht. Die Daten sind in Fig. 10 vereinigt. Die Kurven zeigen den gleichen Typus: in der Mitte ein geradliniges Stück, nach beiden Seiten einen steileren Anstieg zu den Werten der reinen Metalle.

Von derselben Form sind auch die Gold-Wismut- und Silber-Wismutkurve, doch sind sie nur an der Wismutseite ausführlicher untersucht. An der Seite des Silbers besteht für dieses noch die vereinzelte Angabe, daß seine elektrische Leitfähigkeit durch 2.33 Volumproz. Bi eine Erniedrigung von 66.7 auf 32 erleidet.

Wir haben darnach in diesen Systemen wiederum beiderseits die Bildung von Mischkristallen zu erwarten.

An der Wismutseite drängen sich so viel Bestimmungen im engen Raum, daß das äußerste Koordinatenquadrat in Fig. 11 besonders mit zehnfacher Ordinate und hundertfacher Abszisse ge-

geben ist. Hier sind auch die Bestimmungen von ETTINGSHAUSEN und NERNST (16) und von RIGHI (15) denen der bisher erwähnten Forscher zugefügt. (Ein vereinzelter Wert, den WEBER (17) gibt, fällt ganz heraus und ist fortgelassen.) Die mit \circ gegebenen Werte SCHULZES sind gemessen teils mit Blei (= 4.76), teils mit Wismut als Vergleichsmafs.

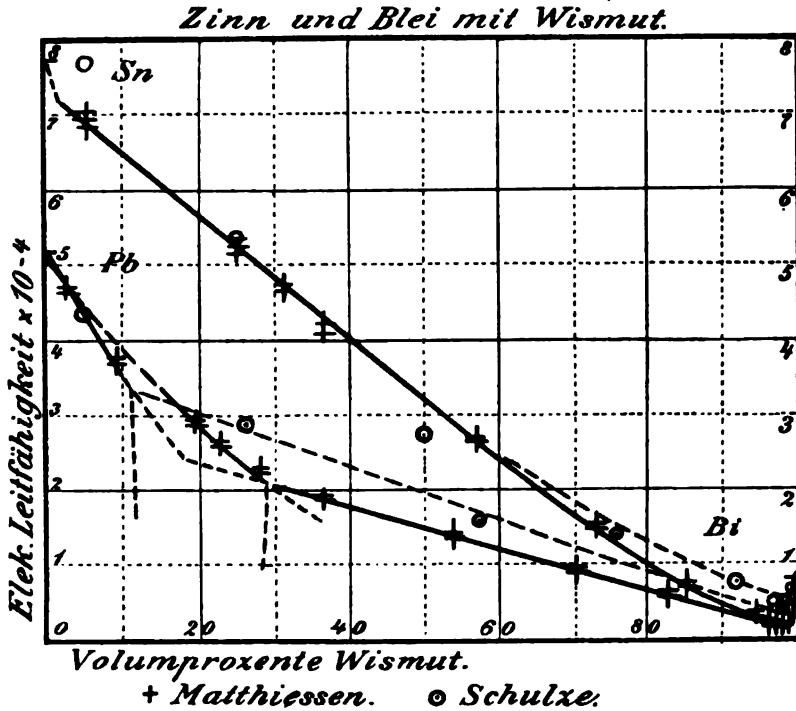


Fig. 10.

Die Kurven der einzelnen Beobachter, nach verschiedenen Methoden erhalten, lassen sich aufer der von ETTINGSHAUSEN und NERNST und von RIGHI nicht miteinander vereinigen. Jede Kurve aber gibt in sich dasselbe Bild mit dem scharfen Knick. Nur MATTHIESSENS Blei-Wismutkurve zeigt eine ganz geringe Abschrägung der Ecke, die durch Übergangswiderstände veranlaßt sein kann. Die Kurve von ETTINGSHAUSEN, NERNST und RIGHI hat offenbar beim reinen Wismut zu niedrige Werte. Da MATTHIESSEN, genau vertraut mit dem außerordentlichen Einfluß kleinster Beimengungen auf die Leitfähigkeit des Wismuts, die Mengen dieser stets sehr sorgfältig untersuchte, jene Forscher aber der Reinheit ihres Wismuts wohl

Wismut mit verschiedenen

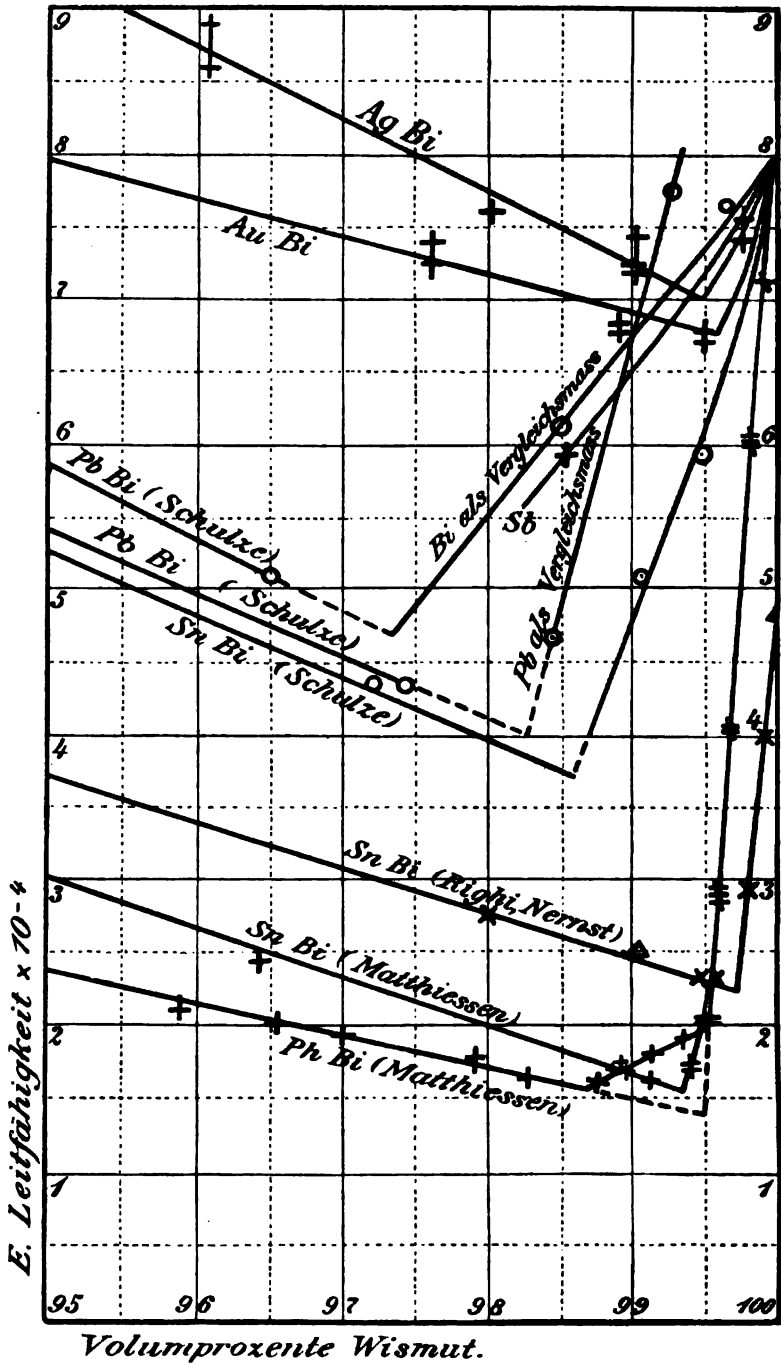


Fig. 11.

zu leicht vertrauten, sind hier wohl MATTHIESSENS Werte als die zuverlässigeren anzusehen.

Ein vereinzelter Wert von MATTHIESSEN betreffend Wismut mit 1.465 Volumproz. Antimon ist auch mit in die Figur aufgenommen. Silber und Gold scheinen bei annähernd gleicher Löslichkeit im Wismut eine weitaus geringere elektrische Leitfähigkeitserniedrigung hervorzurufen als Zinn und Blei.

Die thermischen Untersuchungen dieser Legierungen von KAPP,(44) VOGEL,(60) RUDBERG,(37) PETRENKO(62) und HÜTTNER und TAMMANN(57) bestätigen in allen Fällen die Nichtexistenz von Verbindungen und das Auftreten von Mischkristallen.

Die Löslichkeit des Wismuts im kristallisierten Zustande beträgt in:

	Sn	Pb	Ag
nach den thermischen Unter- } 9(RUDBERG)	33		10
suchungen } 14(KAPP)			
nach der elektr. Leitfähigkeit . 7		14(SCHULZE)	
		32(MATTH.)	> 2 ¹

Volumproz. Wismut. Auf der anderen Seite ergab sich die Löslichkeit der anderen Metalle in kristallisiertem Wismut durch die thermische Analyse praktisch gleich Null, während die elektrische Leitfähigkeit in allen Fällen die Existenz von Mischkristallen, wenn auch in sehr geringen Grenzen, anzeigt. Zur genaueren Bestätigung wurden fünf reguli hergestellt: reines Wismut, Wismut mit 0.5 und mit 1.0 Volumproz. Zinn und zwei mit ebensoviel Blei. Dieselben wurden poliert und im Mikroskop betrachtet. In der Tat waren die Trennungslinien der Polygone beim reinen Wismut, und in den Reguli mit 0.5% Zusatz ganz fein und kaum sichtbar, bei 1.0% Zusatz bereits deutlich, breiter und bei stärkerer Vergrößerung von eutektischer Struktur.

Aluminium-Zink.

Endlich bleibt noch eine Untersuchung STURMS(36) über die elektrische Leitfähigkeit der Aluminium-Zinklegierungen. Seine in Gewichtsprozenten und spezifischen Widerständen gegebenen Werte sind in Volumproz. und elektrische Leitfähigkeitswerte umgerechnet, und in Fig. 12 dargestellt. Seine Werte zeigen eine auffallende Inkonstanz, deren Zusammenhang mit den Abkühlungsbedingungen der untersuchten Proben STURM in seiner Arbeit nach-

¹ Nicht weiter untersucht.

weist. Dieser starke Einfluss tritt hier zum ersten Male auf und wird noch eingehender besprochen werden. Trotz der entstehenden Unsicherheit läßt sich gleichwohl schon erkennen, daß die Löslichkeit des Zinks in Aluminium etwa 13 Volumproz. betragen muß. In der Tat vermag Aluminium bei 380° nach SHEPHEARD (48) 26,

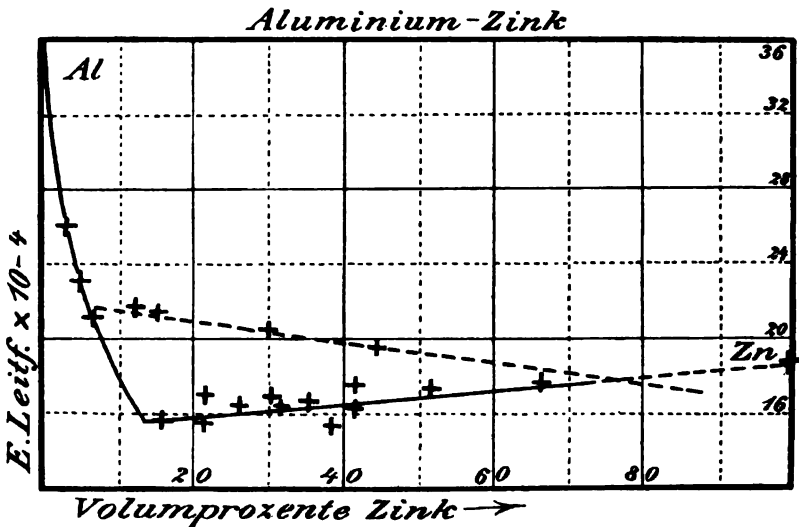


Fig. 12.

nach HEYCOCK und NEVILLE (39) 25 Volumproz. aufzunehmen. Da nach der elektrischen Leitfähigkeit bei 0° nur noch 13 Volumproz. aufgenommen werden können, so ist zu schließen, daß sich mit sinkender Temperatur die Löslichkeit verringert, eine Annahme, die der Beobachtung an sehr vielen tatsächlichen Beispielen entspricht.

Vierter Abschnitt.

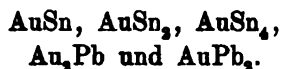
Legierungsserien mit Verbindungen.

Ich gehe nun zu denjenigen Legierungsserien über, welche Verbindungen enthalten. Entsprechend der Theorie dürfen diese prinzipiell nichts neues bieten. Die elektrische Leitfähigkeit wird für jede Metallverbindung eine ihr charakteristische, nicht im voraus zu berechnende Größe sein. Im übrigen wird sich aber stets das Diagramm eines Systems mit m Verbindungen in $m + 1$ einzelne binäre Systeme auflösen lassen, deren elektrische Leitfähigkeiten wieder einzeln den gegebenen Regeln folgen müssen.

Im folgenden sind die Konzentrationen nicht mehr in Volumprozenten gegeben, da die Angabe derselben durch die Existenz von Verbindungen im Gesamtdiagramm widersinnig wird und sich erst in den Teildiagrammen nach definitiver Feststellung der Formeln und der spezifischen Gewichte der Verbindungen wieder einführen ließe.

Gold-Zinn und Gold-Blei.

Die Konstitution der Gold-Zinn- und der Gold-Bleilegierungen hat VOGEL (58, 59) auf dem Wege der thermischen und mikrographischen Analyse aufgeklärt. Nach ihm existieren die Verbindungen:



Die Verbindung AuSn ist in Gold bis zum Gehalt von 12 Volumprozent Sn löslich. Im übrigen treten Mischkristalle in den Legierungen nicht auf.

Danach muß die elektrische Leitfähigkeitskurve folgende Gestalt haben: Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit muß zunächst für reines Gold bei Zusatz von Zinn stark abfallen, dann bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalles scharf umbiegen, und weiterhin zwischen den einzelnen Verbindungen und endlich zwischen der letzten und reinem Zinn aus lauter einzelnen geraden Stücken bestehen. Fig. 13 gibt die elektrischen Leitfähigkeitswerte dieser Legierungen, wie sie MATTHIESSEN (7) bestimmte. Hätte seine Kurve den Verlauf $abcd$, so würde sie ganz genau den Anforderungen entsprechen. Nur das Kurvenstück bc' , welches die Gerade dc bei der Zusammensetzung AuSn_2 statt AuSn_4 schneidet, scheint zu widersprechen. Indessen: MATTHIESSEN untersuchte sein Material in Form hartgezogener Drähte und VOGEL wies in seiner Arbeit nach, daß die Verbindung AuSn_4 sich bei rascher Abkühlung nicht vollständig bildet, sondern ein Teil der Verbindung AuSn_2 sich der Umsetzung entzieht und bei niedriger Temperatur erhalten bleibt. Da nun die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung größer ist als die der Verbindung AuSn_4 , so mußte diese Beimengung von überschüssigem AuSn_2 bei der nachgewiesenen Abwesenheit von Mischkristallen die elektrische Leitfähigkeit des gezogenen Drahtes erhöhen. Daraus folgt, daß MATTHIESSEN nach seinem Versuchsvorgehen zu hohe Werte hier finden mußte, das Kurvenstück AuSn_2 — AuSn_4 in der Tat also niedriger verläuft.

Die Übereinstimmung zwischen der Konstitution und der elektrischen Leitfähigkeit dürfte sich hier bei sinnentsprechender Vervollständigung der Versuche als eine ausgezeichnete erweisen.

Bezüglich der Gold-Bleilegierungen hören MATTHIESSENS (7) Untersuchungen bei AuPb_3 auf, so daß sich die Frage nach einem Knick an dieser Stelle nicht mehr entscheiden läßt. Ein Knick

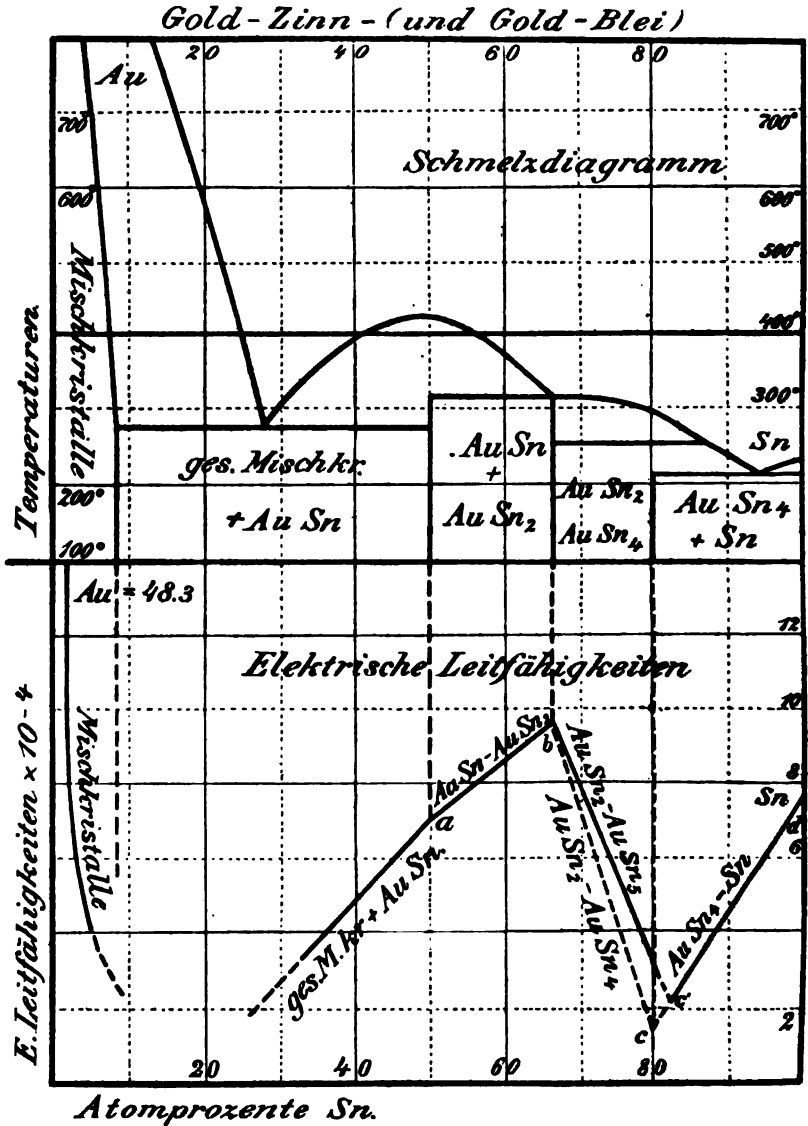


Fig. 18.

in der Nähe von AuPb_6 deutet jedoch auf eine weitere Verbindung an dieser Stelle. Da VOGEL in diesem Gebiete eine Verbindung nicht fand und seine Kurven bis 180° abwärts verfolgte, so kann sie sich erst unterhalb dieser Temperatur gebildet haben; die mikrographische Untersuchung des Eutektikums an dieser Stelle konnte nicht entscheidend durchgeführt werden, da dasselbe sich auffallend rasch oxydierte. Diese Oxydationsfähigkeit, die den beiden Bestandteilen des Eutektikums nicht zukommt, kann einerseits auf die Existenz einer Verbindung in demselben deuten, erklärt andererseits das erwähnte Minimum in MATTHIESSENS Leitfähigkeitskurve, (dessen Konzentration mit der des Eutektikums zusammenfällt) durch die Entstehung von Oxydhäuten und Übergangswiderständen in der Legierung.

Unvollständige Kurven für Zinn und Blei mit verschiedenen Metallen.

Weniger vollständig sind die Legierungen Silber-Zinn, Antimon-Zinn und Antimon-Blei von MATTHIESSEN untersucht. Die Konsti-

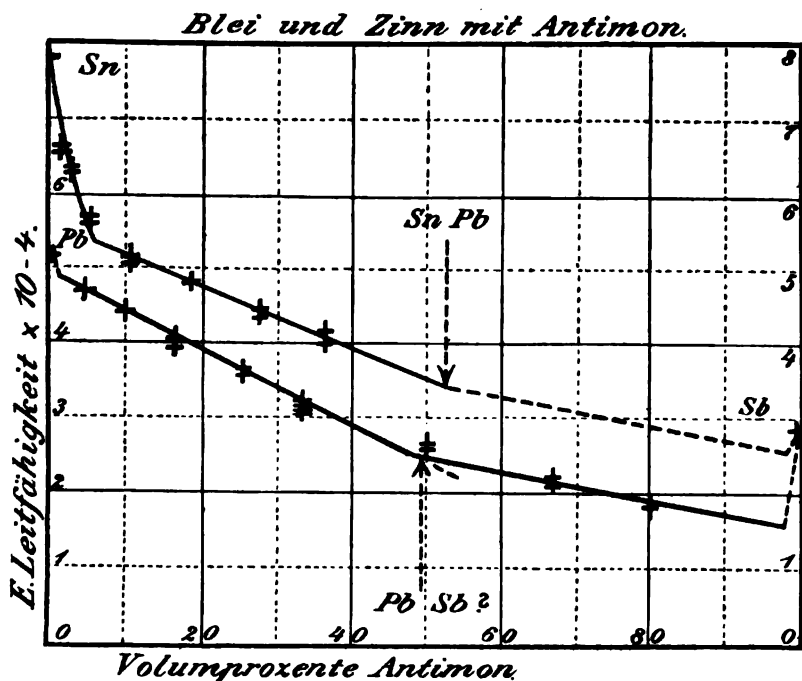


Fig. 14.

tution ist für die beiden ersteren von PETRENKO¹ und WILLIAMS¹ aufgeklärt. Danach existieren die Verbindungen Ag_3Sn und SbSn .

Mischkristalle bildet nur Silber mit bis zu 10 Volumproz. Zinn und Zinn mit bis zu 5 Volumproz. Antimon. Tatsächlich fällt auch MATTHIESSENS Zinn-Antimonkurve Fig. 14 an der Zinnseite (bis zu 6 Volumproz. Sb) und die Silber-Zinnkurve an der Silberseite steil ab, während sie an der Seite des Zinns langsam steigt. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen von Blei mit Silber und Antimon sind den entsprechenden Zinnkurven sehr ähnlich, ihre Konstitution ist jedoch noch nicht einwandfrei gegeben. Der Knick in der Kurve Blei-Antimon deutet darauf hin, daß analog der Verbindung SnSb auch PbSb existiert.

Einige weitere vereinzelte Werte MATTHIESSENS (7) endlich betreffend Zinn und Blei mit sehr wenig Eisen, Palladium und Platin lassen sich noch nicht verwerten.

Beachtenswert ist nur eine Ausnahme von MATTHIESSENS Regel, daß die elektrische Leitfähigkeit einer Legierung nie größer sein kann als sich nach der Mischungsregel ergibt. Nach ihm (7) beträgt die elektrische Leitfähigkeit von Zinn mit 0.10 Gewichtsproz. Aluminium 16.01 ($\text{Sn} = 7.82$, $\text{Al} = 22.5$). (Eine Verbindung existiert nach GWYER (61) nicht.)

Es ist jedoch anzunehmen, daß irgend ein Irrtum vorliegt, da MATTHIESSEN diese einzige Ausnahme unter seinen fünfhundert Daten nirgends erwähnt.

Kupfer-Zinn.

Die Konstitution der Kupfer-Zinnlegierungen ist nach dem Voraugang zahlreicher Untersuchungen verschiedener Forscher schließlich von HEYCOCK und NEVILLE (41) folgendermaßen gegeben worden:

Es existieren die Verbindungen Cu_4Sn , Cu_5Sn und CuSn . Mischbarkeit im festen Zustande ist nur an zwei Stellen vorhanden:

1. Im Systeme $\text{Cu}-\text{Cu}_4\text{Sn}$ an der Kupferseite bis zu 5 Atomprozent Cu (das sind 28.25 Volumproz. Cu_4Sn) hin.
2. Im Systeme $\text{Cu}_5\text{Sn}-\text{CuSn}$ an der Seite von Cu_5Sn in einem Bereich von wenigen Prozenten (nicht ganz sicher festgestellt).

Über die elektrische Leitfähigkeit liegen Messungen vor von IHLE, (28) LODGE, (12) MATTHIESSEN (7) und ROBERTS (11).

¹ Bislang unveröffentlichte Untersuchungen im hiesigen Institut.

Ihre Angaben in gemeinsames Maß umgerechnet, finden sich in Fig. 15 dargestellt. Der Verlauf der Kurve entspricht in der Tat genau den aus der Konstitution hergeleiteten Anforderungen.

Wir finden eine gerade Linie zwischen Sn und SnCu, dann wieder eine gerade Linie bis nahe an SnCu₃ heran, wo nach HEYCOCK und NEVILLE die Sättigungskonzentration für den Mischkristall

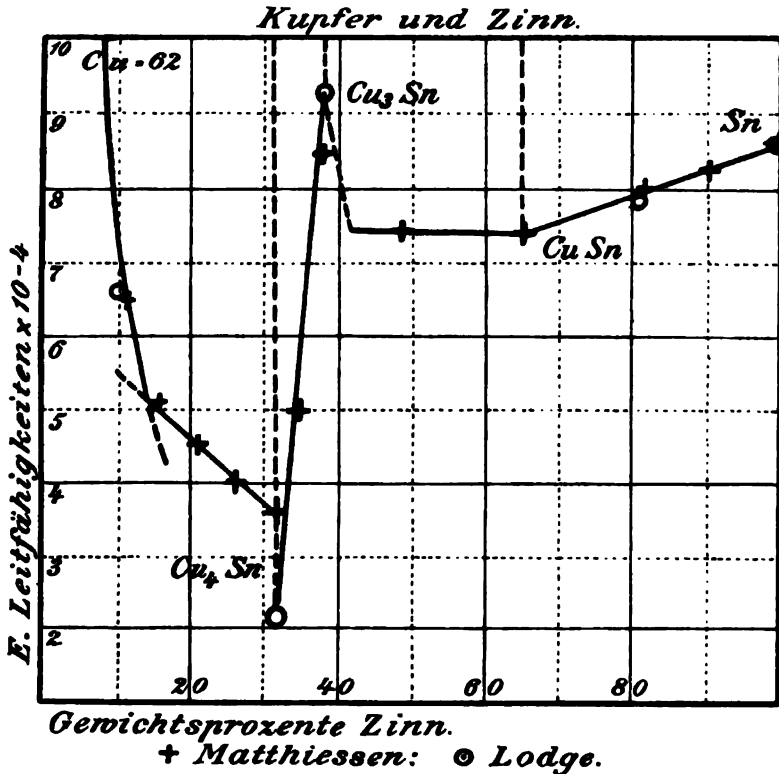


Fig. 15.

von Cu₃Sn mit CuSn liegt, dann einen Anstieg zur Verbindung Cu₃Sn, dann einen Abfall in gerader Linie nach Cu₄Sn. Im Diagrammabschnitt zwischen Cu₄Sn und Cu fällt die Leitfähigkeit vom Kupfer (= 62 d. i. die 8fache Ordinate der Zeichnung) bei Zinnzusatz fast senkrecht ab, während an der Cu₄Sn-Seite die elektrische Leitfähigkeit sich nur wenig ändert und langsam in einer geraden Linie steigt. Den Schnittpunkt finden wir bei 9.7 Gewichtsproz. Sn, das sind 5.3 Atomproz. Zinn, während HEYCOCK und NEVILLE mit etwas geringerer Genauigkeit rund 5 Atomproz. Sn als Sättigungs-

konzentration des Mischkristalles fanden. Es ist sehr erfreulich, zu sehen, daß gerade hier der Genauigkeit und Anzahl der gegebenen Daten entsprechend auch eine demgemäß schöne Übereinstimmung erzielt wurde.

In dem engen Abschnitt Cu_4Sn — Cu_3Sn fehlt es hingegen noch sehr an Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Sehr interessant ist der Umstand, daß die Daten der einzelnen Beobachter, die sonst so genau sich ineinander fügen, gerade bei den reinen Verbindungen so erheblich voneinander abweichen. Dies könnte darauf hindeuten, daß die beiden Verbindungen in ganz geringem Maße ineinander löslich sind, und darum sehr nahe den Konzentrationen der reinen Verbindungen die elektrischen Leitfähigkeitswerte außerordentlich empfindlich sind gegen einen geringen Überschuss eines Metalles.

Kupfer-Antimon.

Die Konstitution der Kupfer-Antimonlegierungen findet sich nach einer Arbeit BAIKOWS (46) dargestellt in einem Diagramm in LANDOLD-BÖRNSTEINS Physikalisch-chemischen Tabellen (3. Aufl.,

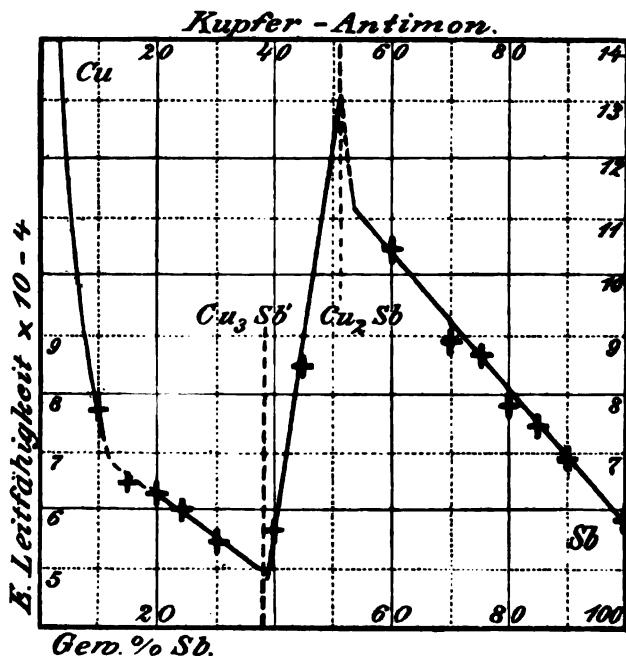


Fig. 16.

S. 300). Die Originalarbeit konnte ich mir leider nicht verschaffen. Aus dem Diagramm, das leider nicht ganz vollständig ist, geht hervor, daß die Kupfer-Antimonlegierungen zwei Verbindungen enthalten. Auf der Kupferseite deutet das Fehlen einer Eutektischen

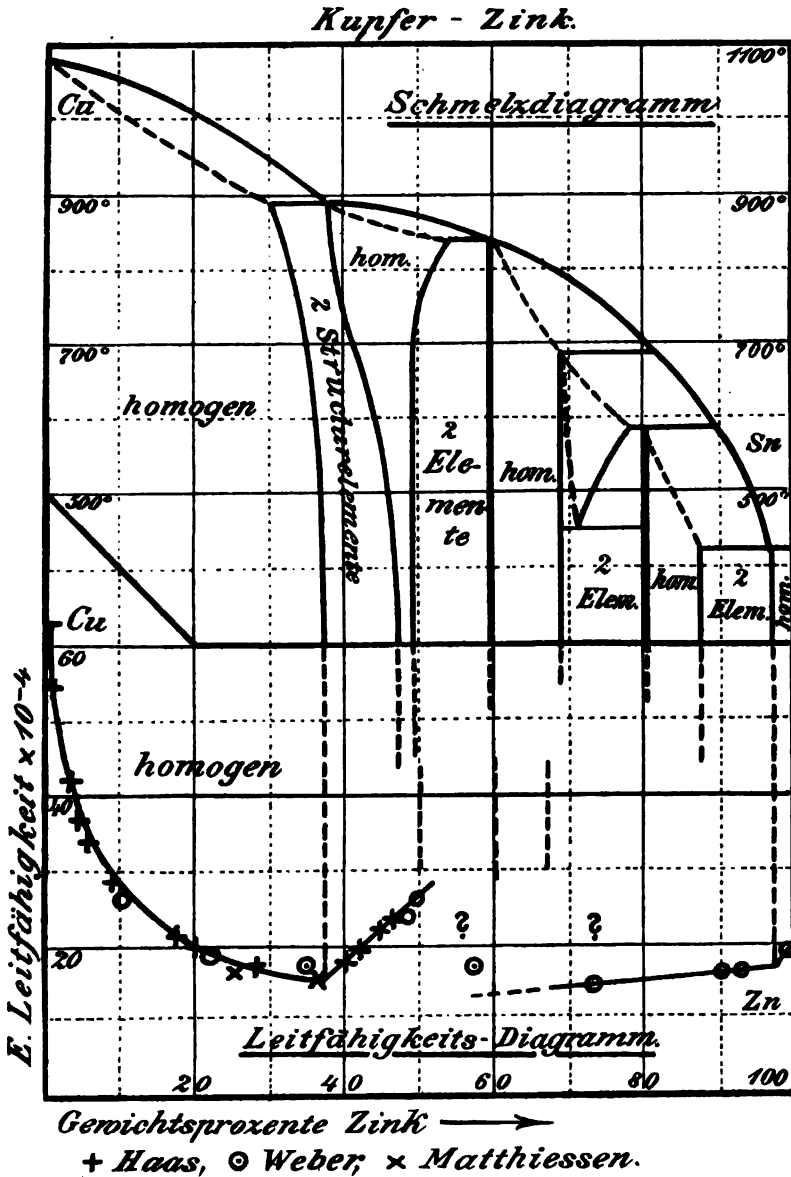


Fig. 17.

auf die Existenz von Mischkristallen in diesem Gebiete hin, auf der Antimonseite ist die Eutektische vorhanden.

Die elektrische Leitfähigkeitskurve hat KAMENSKY (13) mit Hilfe der Induktionswaage festgestellt. Beide Methoden ergeben in Übereinstimmung die beiden Formeln SbCu_3 und SbCu_2 , ferner das Vorhandensein von Mischkristallen nur an der Seite des reinen Kupfers, nicht aber an der des Antimons.

Kupfer-Zink.

Die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen ist leider bislang nicht einwandfrei gegeben worden. Ein sehr ausführliches Zustandsdiagramm gibt auf Grund thermischer, vor allem aber mikrographischer Analyse SHEPHERD (47). Er deutet sein Diagramm dahin, daß sieben verschiedene Serien von Mischkristallen existieren, jedoch keine Verbindung. Gleichwohl dürfte die Legierung von der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 , welche nach seiner Angabe ohne Änderung ihrer Zusammensetzung schmilzt und kristallisiert, auch mikrographisch sich als homogen erweist, nach seinem Diagramm als Verbindung aufzufassen sein.¹

Die elektrische Leitfähigkeit untersuchten MATTHIESSEN, (10) HAAS (25) und WEBER (29). Ersterer glaubte aus dem Minimum seiner Kurve auf die Verbindung Cu_2Zn schließen zu sollen, doch ist, wie wir nunmehr wissen, ein solcher Schluß unzulässig. Leider hat HAAS wegen der Brüchigkeit der betreffenden Legierungen im Gebiete von 47 bis 99% Zn keine Messungen ausgeführt und der Messungen, die später WEBER hier anstellte, sind zu wenige. Erwiesen ist nur mit Bestimmtheit, daß die elektrische Leitfähigkeit gegen die Mitte hin ein Maximum hat, wodurch die Existenz mindestens einer Verbindung in diesem Gebiete bestätigt wird. Zu bemerken ist ferner, daß SHEPHERD im Gebiete von 0 bis 37 Gewichtsproz. Zink eine ununterbrochene Mischkristallreihe nachgewiesen hat, von 37 bis 47 Gewichtsproz. jedoch eine Mischungslücke annimmt und daß genau entsprechend die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer bis zu 38 Gewichtsproz. kontinuierlich abfällt und hier von einer Geraden geschnitten wird.

¹ Doch bestehen betr. der Formel der Verbindung noch viele Widersprüche zwischen den einzelnen Forschern (vergl. BAKER (45), usw.).

Fünfter Abschnitt.

Elektrische Leitfähigkeitskurven bei geringem Gehalt einer Komponente.

Damit ist nun das bis heute vorliegende Material an elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen mehr oder weniger vollständiger Legierungsserien erschöpft. Es bleibt nur noch übrig, im folgenden die Untersuchungen zusammenzustellen, die über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Leitfähigkeit, vor allem des Eisens, des Kupfers und des Platins ausgeführt sind.

Eisen und Kohlenstoff.

Von den zahlreichen Arbeiten, die von der Leitfähigkeit des Stahles handeln, sei mir gestattet, hier nur eine einzige herauszugreifen, in welcher BENEDICKS (34) zum ersten Male klare Gesetze erkannte, zugleich auch alle wichtigeren Angaben früherer Forscher heranzieht und mit den aufgestellten Gesetzen mit schönem Resultate vergleicht. BENEDICKS stellte folgende Versuche an:

a) abgeschreckte Stähle.

Die untersuchten Stähle enthielten neben wechselnden Mengen Kohlenstoff auch kleine Mengen Silicium und Mangan, außerdem Schwefel und Phosphor in ganz geringen, vorerst zu vernachlässigenden Beträgen. BENEDICKS rechnete nun in der Annahme, daß vielleicht äquivalente Mengen von Mangan und Silicium die gleiche Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit des Eisens bewirken würden, wie die äquivalente Menge Kohlenstoff, den Gehalt an Mn und Si in die äquivalente Menge C um und addierte den so gefundenen „Kohlenstoffwert“ dem Gehalt an Kohle zu. Als er nun die gefundenen spezifischen Widerstände mit dem so korrigierten Kohlenstoffgehalt C verglich, ergab sich mit vorzüglicher Übereinstimmung die lineare Gleichung:

$$W = 7.6 + 26.8 \times C \frac{\text{mikrohm}}{\text{ccm}}.$$

Da nun in gehärtetem Stahl der Kohlenstoff stets gelöst enthalten ist, schloß schon BENEDICKS aus der gleichen Wirkung äquivalenter Mengen, daß auch Silicium und Mangan, den vielfachen Vermutungen anderer Forscher entsprechend, gelöst enthalten sein

müssen, und daß nur die gelösten Stoffe auf den Widerstand des Eisens merklichen Einfluß haben.

Hier begegnen wir also schon derselben Auffassung, die in weiterer Ausdehnung dieser Arbeit als Grundlage dient. Rechnet man BENEDICKS' spezifische Widerstände in Leitfähigkeiten um, so ist

$$\kappa = \frac{1}{7.6 + 26.8 n}$$

wo n jetzt statt C den Prozentgehalt an Kohlenstoff bezeichnet. Die sich ergebende elektrische Leitfähigkeitskurve ist für 0.1 bis 1% C in folgender Fig. 18 dargestellt. Es zeigt sich wieder die

typische Gestalt der elektrischen Leitfähigkeitskurven fester Lösungen.

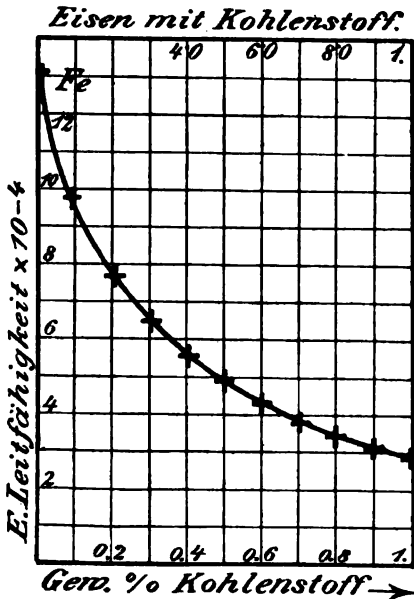


Fig. 18.

b) Langsam gekühlte Stähle.

BENEDICKS fand ferner, daß der Gehalt an ungelöstem Fe_3C den spezifischen Widerstand des Eisens nur wenig beeinflusst. Nach der von mir gegebenen Regel muß die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit dem Gehalt an ungelöstem Fe_3C proportional sein, daraus folgt aber, daß der spezifische Widerstand als das Reziproke der elektrischen Leitfähigkeit in der Tat bei kleinem Eisengehalt

zunächst nur sehr wenig steigen kann. Also auch hierin befinden sich meine Voraussetzungen mit BENEDICKS Berechnungen im Einklang.

Eisen mit verschiedenen Zusätzen.

Unter den zahlreichen vereinzeltten Angaben, die sich gelegentlich über die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Stähle finden, sind sehr wenige verwertbar, da sie meistens ohne Analysen gegeben sind und der Gehalt an Verunreinigung selbst in kleinen

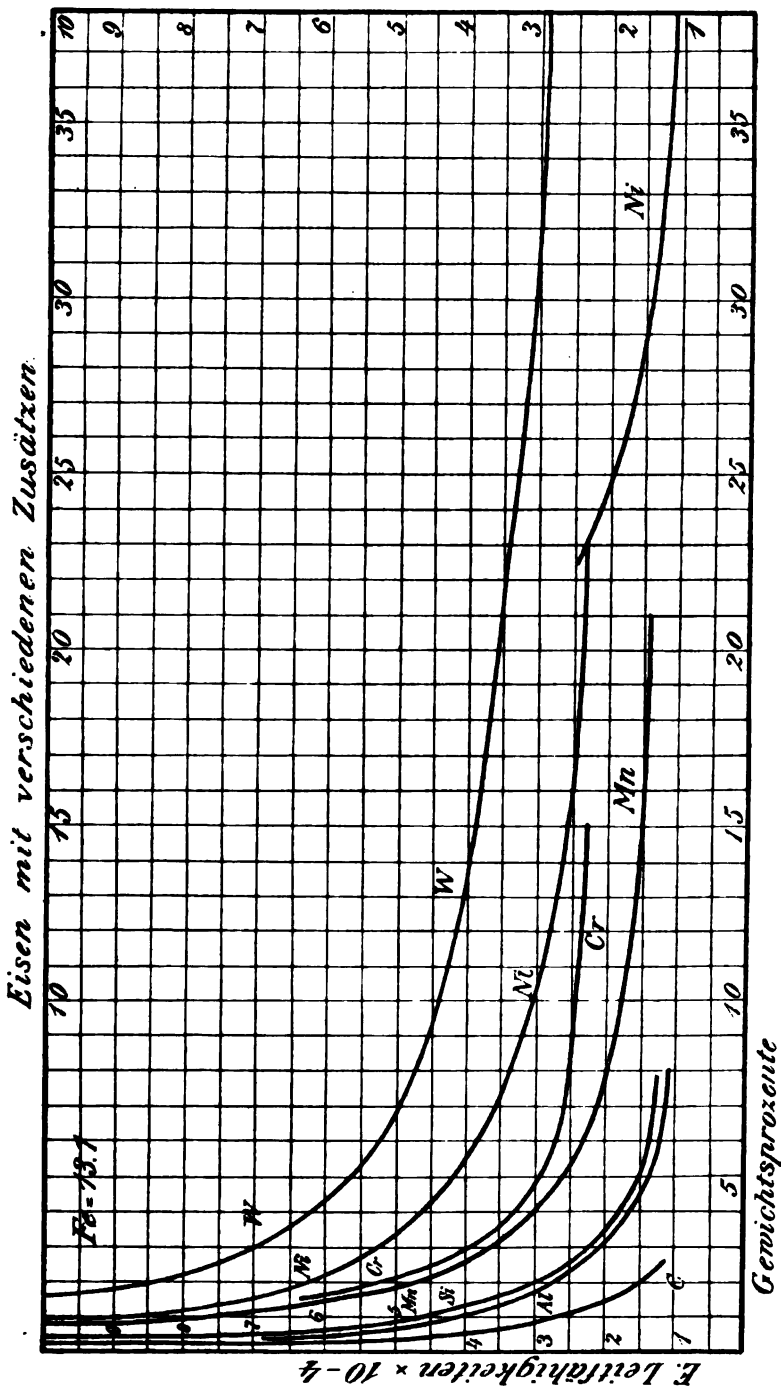


Fig. 19.

Mengen von außerordentlichem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit ist. Es sei mir darum gestattet, hier nur auf die Arbeit von BARRET BROWN und HADFIELD (31) näher einzugehen, welche Tabellen der Leitfähigkeit zahlreicher Stähle unter Beigabe der chemischen Analysen enthält. Die Arbeit umfaßt (abgesehen von ternären usw.) acht Serien von Legierungen und zwar Eisen mit wachsenden Mengen Kohlenstoff, Aluminium, Silicium, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Wolfram.

Die Daten der Reihen sind in Fig. 19 dargestellt. Indem ich die von BENEDICKS angegebene Regelmäßigkeit, daß gleiche Atome Mangan, Silicium und Kohle in gelöstem Zustande die elektrische Leitfähigkeit des reinen Eisens um gleiche Beträge erniedrigen, benutzte, rechnete ich den Gehalt an diesen Beimengungen auf die äquivalente Menge desjenigen Metalles um, das in der betreffenden Serie hauptsächlich zugesetzt war.

Abgesehen von der stark verunreinigten Kupferserie, deren Daten sich unregelmäßig um die Nickelkurve gruppieren, und die darum fortgelassen wurde, zeigen die so erhaltenen Kurven einen regelmäßigen Verlauf (vgl. Fig. 19).

BARRET, BROWN und HADFIELD geben in derselben Weise auch die Leitfähigkeiten derselben Stähle in langsam gekühltem Zustande. Hier zeigen sich sämtliche Leitfähigkeitswerte etwas höher, doch behalten die Kurven ganz die gleiche Gestalt.

In beiden Fällen ist der Verlauf im allgemeinen parallel; es zeigt sich einwandfrei die starke elektrische Leitfähigkeitserniedrigung, die Eisen durch all diese Elemente: Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Aluminium, Chrom, Nickel und Wolfram erfährt. (Die Leitfähigkeit des reinen Eisens ist mit BENEDICKS zu 13.1×10^{-4} angenommen.)

Aus einer Arbeit WEDDINGS berechnet ferner BENEDICKS, daß sich Phosphor fast genau dem Silicium und Aluminium anschließt. Endlich gibt Le CHATELIER (19—21) einige Messungen an je einem Mangan-, Nickel-, Chrom-, Wolfram- und Molybdän-Stahl, deren Leitfähigkeit er im langsam gekühlten, wie abgeschreckten Zustande maß. Da auch ihm schon auffiel, daß Kohlenstoff nur in abgeschrecktem Stahl, also in gelöster Form, den spezifischen Widerstand des Eisens erheblich erhöhte, glaubte er schließen zu sollen, daß Wolfram und Molybdän, die eine weit geringere Widerstandserhöhung bewirkten, nicht im gelösten Zustande im Eisen enthalten seien. Dasselbe sagt er von Chrom, wenn der Stahl schnell ge-

kühlt war. Die Kurven der Fig. 19, auf die ausführlicheren Untersuchungen von BARRET, BROWN und HADFIELD begründet, beweisen aber, daß der Unterschied hier nur ein quantitativer ist. Wir müssen vielmehr annehmen, daß all diese Metalle, einschließlic Phosphor, Chrom, Molybdän und Wolfram in abgeschrecktem wie in langsam gekühltem Zustande im Eisen, zum mindesten bei nicht zu hohem Gehalt, gelöst enthalten sind.

Die Untersuchungen der Konstitution, der in Rede stehenden Eisenlegierungen bestätigen, soweit sie vorliegen, daß in der Tat die betreffenden Elemente alle im Eisen als Mischkristalle enthalten sind. Für Phosphor-Eisen ist der Beweis von STEAD, (49) für Mangan-Eisen von LEVIN und G. TAMMANN, (56) für Wolfram-Eisen und Molybdän-Eisen von LAUTSCH und TAMMANN¹, für Silicium-Eisen, Kobalt-Eisen und Nickel-Eisen von G. TAMMANN und mir (52, 53) erbracht worden. Bemerkenswert ist, daß der Übergang der Mischkristallreihe der Eisenform in die Mischkristallreihe der Nickelform, sich auch in der elektrischen Leitfähigkeitskurve durch einen ganz analogen Knick ausgeprägt findet. Daß die Leitfähigkeit der Stähle in langsam gekühltem Zustande eine andere ist als die im abgeschreckten, beruht, wie LE CHATELIER mehrfach nachwies, darauf, daß die Mischkristallreihen eine Umwandlung analog der des α -Eisens in γ -Eisen erleiden und diese Umwandlung durch Abschrecken übersprungen werden kann.

Kupfer mit verschiedenen Zusätzen.

Über den Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers veröffentlichte MATTHIESSEN (8) eine besondere Arbeit. Nach ihm vermag Kupfer bis zu 0.05 % Kohlenstoff zu lösen und erleidet dadurch eine elektrische Leitfähigkeitserniedrigung von 62.05 auf 50. Nächst diesem erzeugt die stärkste Erniedrigung Phosphor, dann Arsen und Eisen.

Der Einfluß von Aluminiumzusätzen ergibt sich aus der Zusammenstellung einiger vereinzelter Messungen von DEWAR und FLEMING, (24) und WEBER (22). Ferner untersuchten FEUSSNER und LINDECK (26) Kupfer-Manganlegierungen bis zu einem Gehalt von 27 % Mangan. Alle diese Angaben sind in Fig. 20 zusammengestellt und vergleichshalber auch die früher schon besprochenen Legierungen (mit Gold, Silber, Zinn, Zink, Kobalt und Nickel) ebenfalls mit eingefügt. Der Maßstab ist mit solch ausgedehnter Ab-

¹ Noch unveröffentlichte Untersuchung im hiesigen Institut.

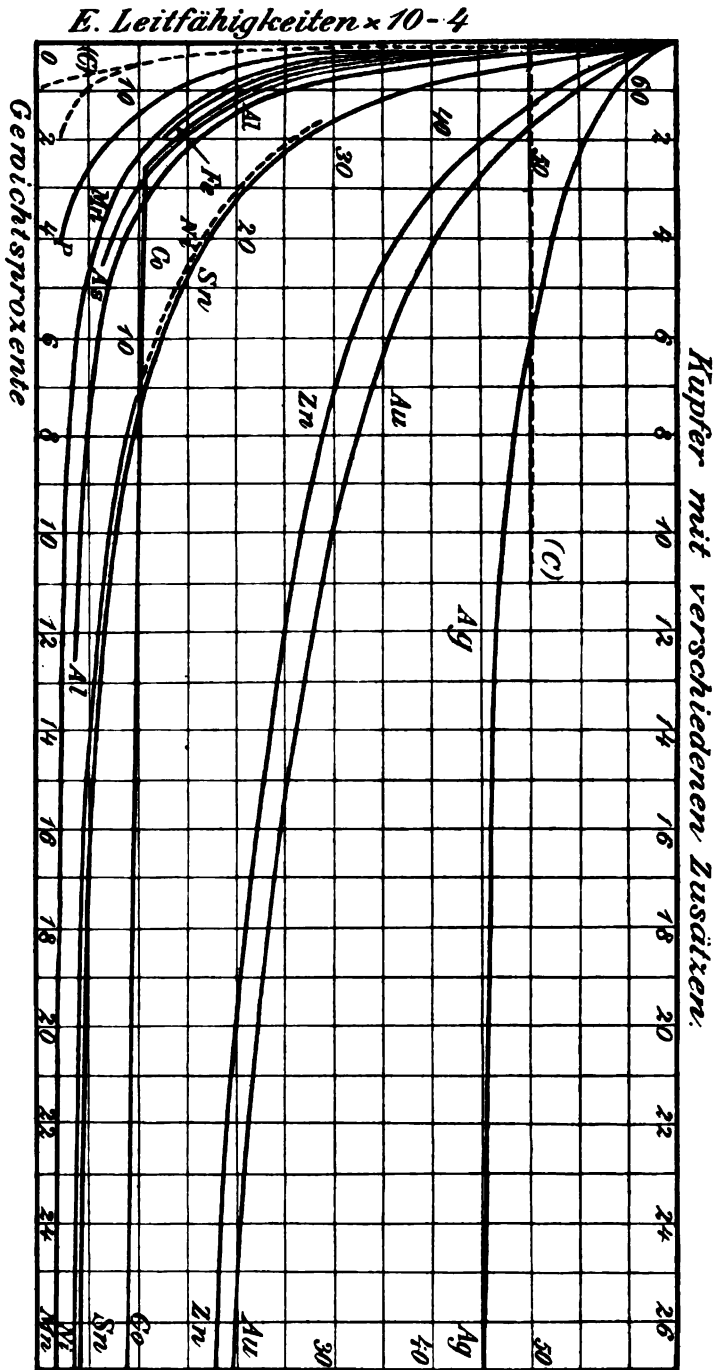


Fig. 20.

zisse und verkürzter Ordinate gewählt, daß die Gold-Kupfer- und die Silber-Kupferkurve (vgl. Fig. 8 und 9) fast flach gestreckt erscheint. Im Vergleich mit dieser zeigen die anderen Kurven die typische Form noch ungleich deutlicher. Es ist daher in all diesen Legierungen, soweit sie untersucht sind, Mischkristallbildung anzunehmen. Nur für Kobalt ist nach den Messungen REICHHARDTS die Sättigung schon bei 2.25% erreicht, wo dann die schon aus Fig. 7 bekannte gerade Linie einsetzt.

Daß hier tatsächlich überall Mischkristalle vorliegen, war größtenteils schon erwiesen. Für Eisen wird ferner dieser Beweis erbracht durch eine bislang unveröffentlichte Arbeit von SAHMEN im hiesigen Institut. Für Arsen und Phosphor stehen die Bestätigungen zurzeit noch aus, ebenso für Mangan, doch sei diesbezüglich auf nachstehendes verwiesen.

Die Platingruppe.

Zum Schluss bleibt noch eine Anzahl vereinzelter Bestimmungen von STRONDHAL, (14) BARUS, (18) CHEVALIER, (30) MATTHIESSEN (9) und DEWAR und FLEMING (23, 24) über die Leitfähigkeit einzelner Platin- und verwandter Legierungen. Ihre Daten sind in Fig. 21 zusammengefaßt. Auch hier ist die Kurvenform der Mischkristalle scharf ausgeprägt.¹

Danach weisen die elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen innerhalb der Platingruppe, und die thermische Analyse der diese im periodischen System umgrenzenden Reihen Mn—Fe—Co—Ni—Cu und Cu—Ag—Au² gemeinsam mit außerordentlicher Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß in dem ganzen Komplex dieser dreizehn Elemente überall Mischkristalle, oft in ausgedehntestem Maße, auftreten. Die bisher vielfach vertretene Anschauung, daß Isomorphismus bei den Metallen eine äußerst seltene Erscheinung sei³, ist danach wohl kaum noch haltbar. Es zeigte sich ferner, daß diese Metalle z. B. Kupfer, Silber, Eisen, Nickel usw. im kristallisierten Zustande, auch ganz heterogene Elemente wie Phosphor, Arsen, Kohlenstoff,

¹ Manche Konzentrationen sind nicht ganz zuverlässig, da BARUS statt der chemischen Zusammensetzung nur die spez. Gewichte gibt. So ergaben sich auch vorerst zwei verschiedene Kurven für Iridium. Eine wesentliche Verschiebung des Bildes dürfte indessen durch kleinere Konzentrationsänderungen kaum eintreten.

² Vergl. 88, 42, 43, 51, 52, 55, 56, 63.

³ Vergl. NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 405.

Platingruppe.

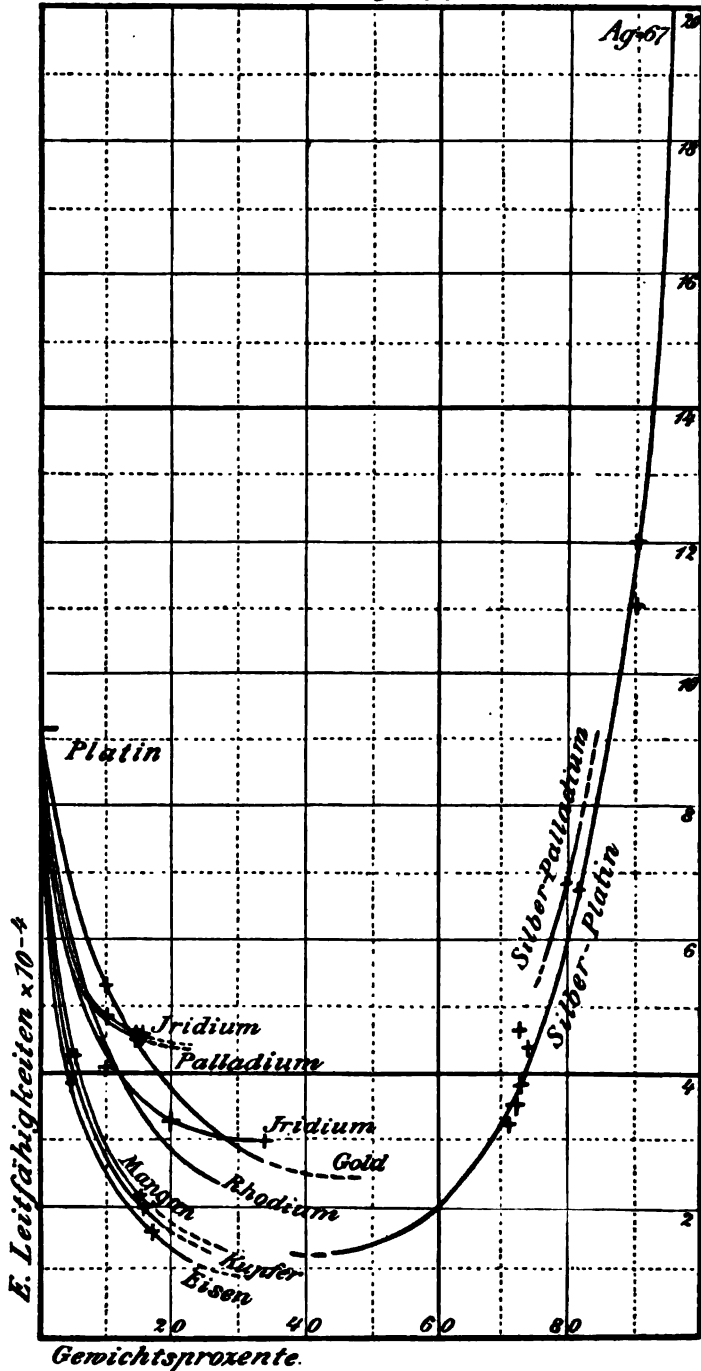


Fig. 21.

Zinn, Zink, Silicium als Mischkristalle lösen, während diese ihrerseits die umgekehrte Fähigkeit kaum zeigen. Das Auftreten von Mischkristallen scheint daher viel weniger an die chemische Ähnlichkeit der Elemente als an die Fähigkeit des einen (oder beider), andere Elemente in ihre Kristallform hineinzuzwingen, bedingt zu sein. Die Elemente mit dieser Fähigkeit (Platin-, Eisen-, Kupfergruppen) sind dieselben, die MATTHIESSEN nach der elektrischen Leitfähigkeit als Gruppe B bezeichnete (vgl. S. 398).

Sechster Abschnitt.

Ergebnisse.

Es sind im ganzen 25 vollständige binäre Legierungsreihen und eine große Anzahl unvollständiger untersucht worden. In acht¹ Reihen ergaben sich aus der elektrischen Leitfähigkeit Verbindungen. In folgender Tabelle sind die nach der thermischen Analyse und

Verbindungen.

	Nach den Ergebnissen d. Konstitutionsuntersuchg.	Nach der Theorie der E. Lf.
Au-Sn	AuSn e AuSn ₂ e AuSn ₄ e	AuSn w AuSn ₂ e AuSn ₄ w
Au-Pb	Au ₂ Pb e AuPb ₂ e m	nicht untersucht AuPb ₂ w AuPb ₄₋₆ w
Ag-Sn	Ag ₂ Sn e	nicht untersucht
Cu-Sn	Cu ₂ Sn e Cu ₃ Sn e CuSn e	Cu ₂ Sn e Cu ₃ Sn e CuSn e
Cu-Sb	Cu ₂ Sb e Cu ₃ Sb e	Cu ₂ Sb e Cu ₃ Sb e
Cu-Zn	Cu ₂ Zn ₃ w oder CuZn ₂ m	eine Verbindung (Formel noch fraglich)
Sb-Pb	nicht untersucht	SbPb
Sb-Sn	SbSn	SbSn m

¹ Zahlreiche weitere gehören unvollständig untersuchten Serien an.

die nach der elektrischen Leitfähigkeit anzunehmenden Verbindungen zusammengestellt. Ein e hinter der Formel bedeutet erwiesen, w wahrscheinlich gemacht, m möglich.

Es wurde somit in diesen Legierungen kein Widerspruch mit der thermischen Analyse gefunden.

Ferner ergab sich in sämtlichen 38 untersuchten binären Systemen,¹ sowie in den 36 unvollständig untersuchten Legierungen bezüglich der Grenzen der Mischbarkeit im festen Zustand, soweit die Exaktheit der bisherigen Untersuchungen reicht, stets vollkommene Übereinstimmung zwischen den Anforderungen der gegebenen Theorie und den beobachteten Tatsachen.

Zwei vereinzelte Ausnahmen fanden zwanglose Erklärung (vgl. S. 415 und 416).

Damit dürften wohl die vorausgeschickten Regeln als erwiesen angesehen werden und folgende Gesetze sich aufstellen lassen:

1. Diejenigen Legierungen, deren elektrische Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Volum-Konzentration der beiden Legierungsbildner ist, besitzen keine merkliche (0.05%) Mischbarkeit im festen Zustande, und umgekehrt.

2. Die elektrische Leitfähigkeitskurve derjenigen Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, verläuft zwar auch kontinuierlich von der einen reinen Komponente zur anderen, hat jedoch ein tiefes Minimum und erreicht die elektrischen Leitfähigkeitswerte der reinen Komponenten in sehr steilem Anstieg, so daß bei geringer Konzentration einer Komponente im Mischkristall ein weiterer Zusatz eine ungleich stärkere Erniedrigung hervorruft als derselbe bei höherer Konzentration und umgekehrt.

3. Bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande gilt zwischen den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle das Gesetz 1 wie zwischen reinen Komponenten; zwischen den reinen Metallen und den gesättigten Mischkristallen gilt das Gesetz 2.

4. Existieren in einer Legierungsserie zweier Metalle m -Verbindungen, so läßt sich das Zustandsdiagramm in $m + 1$ einzelne binäre Diagramme zerlegen. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann

¹ Die Metallverbindungen sind mitgezählt.

in jedem einzelnen System den Gesetzen 1 bis 3 unterworfen, wie bei reinen Metallen.

5. Die elektrische Leitfähigkeit in einem System kann niemals höher sein, als die gerade Verbindungslinie der Komponenten angibt (dieses schon von MATTHIESSEN angegeben).¹

Durch die Erkenntnis dieses gesetzmäßigen und einfachen Zusammenhanges zwischen Konstitution und elektrischer Leitfähigkeit ist es möglich, aus einer exakt gegebenen Leitfähigkeitskurve die Konstitution einer Legierungsreihe (bei der betreffenden Temperatur) mit Bestimmtheit abzulesen. In umgekehrter Richtung lassen sich nur qualitative Schlüsse aufstellen, solange die Leitfähigkeit der Metallverbindungen und die „spezifische Leitfähigkeitserniedrigung“ der Metalle nicht zahlenmäßig feststeht.

Die von LEBENOW aufgestellte Behauptung, daß Verbindungen in einer Legierungsreihe sich durch eine scharfe Spitze in der Leitfähigkeitskurve stets verraten müßten, hat sich in solcher Allgemeinheit durch diese Untersuchungen nicht bestätigt. Wir sahen z. B., daß die Spitze der Verbindung AuSn nur schwach ausgeprägt war. Die Verbindungen AuSn₄, Cu₄Sn und Cu₃Sb u. a. m. zeigten sogar ein Minimum. Dafür, daß eine Verbindung eine Spitze zeigt, ist vielmehr vorausgehende Bedingung, daß sie nach beiden Seiten hin (wenn auch nur in geringem Maße) Mischkristalle zu bilden imstande ist. Bildet sie solche nur nach einer Seite, so entsteht ein plateauartiger Absturz der elektrischen Leitfähigkeitskurve. Der Sachverhalt ist hier so, daß aus dem Fehlen einer Spitze nicht auf die Abwesenheit von Verbindungen, wohl aber aus dem Vorhandensein einer Spitze mit unbedingter Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung an der betreffenden Stelle geschlossen werden kann.

Es tritt manchmal der Fall ein, daß in einer Reihe von Mischkristallen sich einer findet, welcher ohne Änderung seiner Zusammensetzung schmilzt und kristallisiert. Es liegt dann nahe, solche Kristalle als Verbindungen anzusprechen. Gerade in diesem Falle — d. h. bei der Existenz von Mischkristallreihen nach beiden Seiten hin — muß dann aber eine solche Verbindung, wenn sie wirklich

¹ Daß eine Metallverbindung jedoch auch eine höhere E. Lf. haben kann als ihre Komponenten, ist zunächst durchaus nicht ausgeschlossen. Nur wenn dies der Fall ist, besteht die Hoffnung, daß je eine Legierung gefunden werden kann, deren E. Lf. annähernd der von Kupfer, Silber und Gold gleich käme.

als Legierung anzusehen ist, eine scharfe Spitze der elektrischen Leitfähigkeitskurve zeigen. Hier begegnen wir also einem neuen Kriterium für den Begriff der Verbindung gegenüber dem homogenen unverändert schmelzenden Mischkristall. In diesem zeigen sich die merkwürdigen Hemmungen des elektrischen Stromes, die bei dem geringsten Gehalt einer zweiten Atom- oder Molekülart im homogenen Kristall durch die starke Abnahme der Leitfähigkeit verraten wird; in der reinen Verbindung ist der ganze Raum des Kristallinnern aus ganz gleichartigen Molekeln erfüllt und darum die elektrische Leitfähigkeit eine maximale.

Die zunächst so merkwürdig erscheinende ungeheure Erniedrigung der Leitfähigkeit reiner Metalle durch kleinste Mengen im kristallisierten Zustande gelöster Stoffe, wirft ein neues Licht auf die vielfachen Versuche den Widerstand der Metalle auf Diskontinuitäten im inneren Aufbau und das Auftreten von Thermokräften innerhalb derselben zurückzuführen, und dürfte daher vielleicht einen Weg angeben, einmal weiter zum Verständnis des Wesens der metallischen Leitung selber vorzudringen.

Literaturverzeichnis.

a) betr. die Leitfähigkeit.

- 1) MATTHIESSEN 1863, Report. Brit. Assoc., S. 87.
- 2) LE CHATELIER 1895, *Revue général des Sciences*, 6 529.
- 3) ROOZEBOOM 1904, Die heterogenen Gleichgewichte, S. 186 ff.
- 4) RAYLEIGH 1896, *Nature* 54, 154.
- 5) LIEBENOW 1897, *Z. f. Elektroch.* 4, 201.
- 6) MATTHIESSEN 1858, *Pogg. Ann.* 103, 428.
- 7) MATTHIESSEN 1860, *Pogg. Ann.* 110, 190.
- 8) MATTHIESSEN und HOLEMANN 1860, *Pogg. Ann.* 110, 222.
- 9) MATTHIESSEN 1862, Report. Brit. Assoc., S. 136.
- 10) MATTHIESSEN 1863, Report. Brit. Assoc., S. 127.
- 11) ROBERTS 1879, *Phil. Mag.* [5] 8, 57. 551.
- 12) LODGE 1879, *Phil. Mag.* [5] 8, 554.
- 13) KAMENSKY 1884, *Phil. Mag.* [5] 17, 270.
- 14) STRONDHAL und BARUS 1884, *Abh. Kgl. Böhm. Ges. d. Wiss. math.-nat. Kl.* [6] 12, Nr. 14.
- 15) RIGHI 1884, *Journ. Phys.* [2] 3, 355.
- 16) ETTINGSHAUSEN u. NEERNST 1888, *Wied. Ann.* 33, 474.
- 17) WEBER 1888, *Wied. Ann.* 34, 576.
- 18) BARUS 1888, *Sill. Amer. Journ. Science* [3] 36, 427.
- 19) LE CHATELIER 1890, *Compt. rend.* 111, 454.
- 20) LE CHATELIER 1894, *Compt. rend.* 119, 272.
- 21) LE CHATELIER 1898, *Compt. rend.* 126, 1709. 1782.
- 22) WEBER 1891, Dissertation Berlin.

- 23) DEWAR u. FLEMING 1892, *Phil. Mag.* [5] 34, 326.
- 24) DEWAR u. FLEMING 1893, *Phil. Mag.* [5] 36, 271.
- 25) HAAS 1894, *Wied. Ann.* 52, 673.
- 26) FEUSSNER u. LINDECK 1895, *Abhdlg. d. phys.-techn. Reichsanst.* 2, 501.
- 27) FEUSSNER 1891, Ber. über d. Hauptvers. d. Int. Electr. Congr. Frankfurt, 2. Teil, S. 94; 1901, *Verh. d. phys. Ges. Berlin* 10, 109.
- 28) INLE 1896, *Jahresber. d. kgl. Gymn. Dresden-Neustadt* 22, 3.
- 29) WEBER 1899, *Wied. Ann.* 68, 705.
- 30) CHEVALIER 1902, *Journ. phys.* [4] 1, 157.
- 31) BARRETT BROWN u. HADFIELD 1902, *Journ. Inst. Electr. Engin* 31, 674.
- 32) JAEGER u. DISSELHORST 1900, *Wiss. Abhandlgn. d. phys.-techn. Reichsanstalt* 3, 289.
- 33) REICHHARDT 1901, *Drudes Ann.* 6, 832.
- 34) BENEDICKS 1902, *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 545.
- 35) SCHULKE 1902, *Drudes Ann.* 9, 555.
- 36) STURM 1904, Dissertation Rostock.

b) betr. die Konstitution.

- 37) RUDBERG 1880, *Pogg. Ann.* 18, 240.
- 38) ERHARD u. SCHEVTEL 1879, *Jahrb. für Berg- u. Hüttenwesen*, S. 17.
- 39) HEYCOCK u. NEVILLE 1897, *Journ. Chem. Soc.* 71, 383.
- 40) HEYCOCK u. NEVILLE 1897, *Phil. Trans.* 189 A, 25.
- 41) HEYCOCK u. NEVILLE 1902, *Proc. Roy. Soc. Lond.* 69, 320.
- 42) ROBERTS, AUSTEN u. KIRKE ROSE 1900, *Proc. Roy. Soc. Lond.* 67, 105.
- 43) ROBERTS, AUSTEN u. KIRKE ROSE 1903, *Proc. Roy. Soc. Lond.* 71, 161.
- 44) KAPP 1901, Dissertation Königsberg.
- 45) BAKER 1901, *Proc. Roy. Soc. London* 68, 9.
- 46) BAIKOW 1902, Veröffentl. des Wegebauinstitutes Petersburg.
- 47) SHEPHERD 1904, *Journ. Phys. Chem.* 8, 421.
- 48) SHEPHERD 1905, *Journ. Phys. Chem.* 9, 504.
- 49) STEAD 1900, *Engineering*, 19. Oct.
- 50) TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.
- 51) GUERTLER u. TAMMANN 1904, *Z. anorg. Chem.* 42, 258.
- 52) GUERTLER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 45, 205.
- 53) GUERTLER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 47, 163.
- 54) GUERTLER u. TAMMANN 1906, *Z. anorg. Chem.* 51.
- 55) LEVIN u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 45, 238.
- 56) LEVIN u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 47, 136.
- 57) HÜTTNER u. TAMMANN 1905, *Z. anorg. Chem.* 44, 131.
- 58) VOGEL 1905, *Z. anorg. Chem.* 45, 11.
- 59) VOGEL 1905, *Z. anorg. Chem.* 46, 60.
- 60) VOGEL 1906, *Z. anorg. Chem.* 50, 145.
- 61) GWYER 1906, *Z. anorg. Chem.* 49, 311.
- 62) PETRENKO 1906, *Z. anorg. Chem.* 50, 133.
- 63) RUEB 1906, *Z. anorg. Chem.* 51.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1906.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 49, 50, 51.

Autorenregister.

A.

- Abegg, R., Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden 50, 309.
— und Hamburger, A., Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25° 50, 408.
— und Pick, H., Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen II 51, 1.
D'Ans, J., Zur Kenntnis der sauren Sulfate I. Zwei saure Sulfate des Natriums 49, 356.
Ashley, R. H., Die Analyse von Dithionsäure und Dithionaten 51, 116.

B.

- Baur, E., Zur Begründung der Stöchiometrie 50, 199.
Baxter, G. P., Revision des Atomgewichtes von Brom 50, 389.
— und Coffin, F. B., Revision des Atomgewichtes von Kobalt 51, 171.
— und Hines, M. A., Revision des Atomgewichtes von Mangan 51, 202.
— — und Frevert, H. L., Revision des Atomgewichtes von Kadmium 49, 415.

- Beckmann, E., Molekulargrößen einiger anorganischer Körper 51, 96.
— Molekulargrößen anorganischer Verbindungen in siedendem Chinolin 51, 236.
Belluccini, J. u. Parravano, N., Über die Konstitution einiger Plumbate 50, 107.
— — Über eine neue Reihe isomorpher Salze 50, 101.
Benedicks, C., Über die Deduktion d. Stöchiometrischen Gesetze 49, 284.
Bemmelen, J. M. van, Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen u. die Modifikationen d. Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure) 49, 125.
Biltz, W. u. Wilke-Dörfurt, E., Die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums 50, 68.
Le Blanc, M. und Novotný, K., Über die Kaustizierung v. Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk 51, 181.
Boeke, H. E., Die Mischkristalle von wasserfreiem Natriumsulfat, -Molybdat und -Wolframat 50, 355.
— Über das Verhalten von Baryum und Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.

Bruhns, G., Über die Titerstellung von Jod- bzw. Thiosulfatlösung 49, 277.

Bünz, R. siehe: Gutbier, A.

C.

Carstens, J. siehe: Seubert, K.
Chikashigé, M., Über Wismut-Thalliumlegierungen. Metallgr. Mittlg. Göttingen XXXVI 51, 328.
Coffin, F. B. siehe: Baxter, G. P.
Cox, A. J., Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei 50, 226.

D.

Deussen, E., Zur Kenntnis d. Flusssäure 49, 297.
Doerincel, Fr., Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium 50, 117.
Dolezalek, F. und Finckh, K., Löslichkeit und Oxydationspotential von Plumbisulfat und Plumbioxyd 51, 320.
— — Zur Thermodynamik d. heterogenen hydrolytisch. Gleichgewichtes 50, 82.
Dukelski, M., Über Borate 50, 38.
— Über eine neue Art der Entstehung von Quecksilberoxychloriden 49, 386.

F.

Farup, P., Über die Einwirkungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfes auf Kohlenstoff 50, 270.
Feit, W. und Przibylla, K., Die Bestimmung des Atomgewichtes der Elemente der seltenen Erden 50, 249.
Finckh, K. siehe: Dolezalek, F.
Fleischmann, F. siehe: Haber, F.

Foster, G. W. A. siehe: Haber, F.
Frevert, H. L. siehe: Baxter, G. P.

G.

Gröger, M., Über die Chromate des Kobalts 49, 195.
Gröger, M., Über die Chromate des Nickels 51, 348.
Großmann, H. und Schück, B., Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze 50, 21.
— — Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen 50, 1.
Gwyer, A. G. C., Über Aluminium-Wismut und Aluminium-Zinnlegierungen 49, 311.
Grube, G., Über die Legierungen d. Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon 49, 72.
Guertler, W., Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Metallgr. Mitt. XXXVII 51, 397.
— siehe: Tammann, G.
Gutbier, A. und Bünz, R., Über die Peroxyde des Wismuts 49, 482; 50, 216.

H.

Haber, F. und Fleischmann, F., Über die Knallgaskette I 51, 245.
— — Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium 51, 336.
— Über die Knallgaskette III 51, 356.
— und Foster, G. W. A., Über die Knallgaskette II 51, 289.
Habermann, J., Notiz über das beständige Kupferhydroxyd und das basische Salz $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Brochantit 50, 318.
Hamburger, A. siehe: Abegg, R.
Hauser, H. siehe: Lorenz, R.
Hileman, A., Die Abscheidung und alkalimetrische Bestimmung von

Siliciumfluorid bei der Analyse von Fluoriden 51, 138.
Hines, M. A. siehe: Baxter, P. G.

J.

Jacobssohn, F. s.: Rosenheim, A.
Jänecke, E., Über eine neue Darstellungsort der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen 51, 132.
Jellinek, K., Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur 49, 229.

K.

Kohn, M., Bemerkung über die Reduktion des blauen Eisencyanverbindungen 49, 443.
— Zur Kenntnis des gefällten basischen Zinkkarbonats und des gefällten Kadmiumkarbonats 50, 315.
Koss, M. siehe: Rosenheim, A.
Krebs, R. siehe: Weinland, R. F.

L.

Lorenz, R. und Hauser, H., Zur Oxydtheorie der Knallgaskette 51, 81.
— und Ruckstuhl, W., Kaliumbleichchloride 51, 71.
Lossew, K., Über die Legierungen des Nickels mit Antimon. Metallogr. Mitgl. XXIV 49, 58.
Lutz, O., Über den Brechweinstein als Ursubstanz in der Jodometrie 49, 338.

M.

Marc, R., Über das Verhalten des Selen gegen Licht und Temperatur III 50, 446.

Margosches, B. M., Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats II 51, 231.

Marino, L., Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze 50, 49.

Mathewson, C. H., Natrium-Blei-, Natrium-, Kadmium-, Natrium-, Wismut u. Natrium-Antimonlegierungen 50, 171.

Maxson, R. N., Die kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Gold 49, 172.

Menschutkin, B. N., Über die Ätherate des Brom- u. Jodmagnesiums 49, 34. 207.

Meyer, V. J. siehe: Rosenheim, A.
Milbauer, J., Die Einwirkung einiger Gase auf Sulfozyankalium bei höheren Temperaturen 49, 46.

Moldenhauer, W., Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium 51, 369.

Moody, S. F., Die Hydrolyse der Salze von Eisen, Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink bei Gegenwart von Jodiden und Jodaten 51, 121.

Moser, L., Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze 50, 38.

Müller, E. und Spitzer, F., Über anodische Oxydbildung u. Passivität 50, 321.

N.

Nernst, W., Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen 49, 218.

Novotný, K. siehe: Le Blanc, M.

O.

Olie, J. jr., Gleichgewichte und Umwandlungen der isomeren Chromchloridhydrate 51, 29.

P.

- Parravano, N. siehe: Belluccini, J.
Parsons, Ch. L. und Robinson,
Wm. O., Gleichgewichte im System:
Berylliumoxyd, Oxalsäure u. Wasser
49, 178.
Petrenko, G. I., Über die Legierungen
des Silbers mit Thallium, Wismut
und Antimon. Metallogr. Mittlg.
XXXII 50, 133.
Pfeiffer, P. und Tapuach, M.,
Chlorostibane von Dichlorosalzen
49, 487.
Pick, H. siehe: Abegg, R.
Przibylla, K. siehe: Feit, W.

R.

- Rabe, O., Thalliumoxyde II 50, 158.
Ramberg, L., Über die Platosalze
einiger schwefelhaltiger organischer
Säuren 50, 439.
Robinson, Wm. O. siehe: Parsons,
Ch. L.
Rosenheim, A., Die Darstellung von
Molybdänsäuredihydrat 50, 320.
— und Jacobsohn, F., Die Einwir-
kung von flüssigem Ammoniak auf
einige Metallsäureanhydride 50, 296.
— und Koss, M., Untersuchungen
über die Halogenverbindungen des
Molybdäns und Wolframs 49, 148.
— und Meyer, V. J., Über die Thio-
karbamidverbindungen zweiwertiger
Metallsalze 49, 13.
— — Notiz über die Absorptions-
spektren von Lösungen isomerer
komplexer Kobaltsalze 49, 28.
— und Stadler, W., Über Verbin-
dungen des Thiokarbamids u. Xan-
thogenamids mit Salzen des ein-
wertigen Kupfers 49, 1.
Ruckstuhl, W. siehe: Lorenz, R.
Ruer, R., Über die Legierungen des
Palladiums mit Kupfer 51, 223.
— Über Bleioxychloride 49, 365.

- Ruer, R., Über die Legierungen
des Palladiums mit Gold 51, 391.
— Über die Modifikationen des Blei-
oxyds 50, 265.
— Über die Legierungen des Palla-
diums mit Silber 51, 315.
Ruppig, E., Bestimmung der elek-
trischen Leitfähigkeit des Meer-
wassers 49, 190.

S.

- Sahmen, R., Über Kupfer-Kadmium-
legierungen 49, 301.
Schück, B. siehe: Grossmann, H.
Seubert, K. und Carstens, J., Zur
Kenntnis der Chromsäure als Oxy-
dationsmittel I 50, 58.
Spitzer, F. siehe: Müller, E.
Stadler, W. siehe: Rosenheim, A.

T.

- Tammann, G. und Treitschke,
W., Über das Zustandsdiagramm v.
Eisen und Schwefel 49, 320.
— Über die Fähigkeit der Elemente,
miteinander Verbindungen zu bilden
49, 118.
— und Guertler, W., Die Silicide
des Nickels 49, 92.
Tapuach, M. siehe: Pfeiffer, P.
Tower, O. J., Die Löslichkeit von
Stickoxyd u. Luft in Schwefelsäure
50, 382.
Treitschke, W., Über Antimon-
Kadmiumlegierungen. Metallogr.
Mittlg. XXXV 50, 219.
— siehe: Tammann, G.

V.

- Vogel, R., Über die Legierungen des
Goldes mit Wismut und Antimon
50, 145.

W.

- Wegscheider, R., Vorlesungsversuch
über Kobaltnitrite 49, 441.
Weinland, R. F. und Krebs, R.,
Über violette Chromisulfate 49, 157.
Wild, W., Über quantitative Bestim-
mung von Cyanaten neben Cyaniden
49, 122.
Wilke-Dörfurt, E. siehe: Biltz, W.

Williams, R. S., Über Antimon-
Thalliumlegierungen 50, 127.

Z.

- Žemczužnyj, S. F., Zink-Antimon-
legierungen 49, 284.
— Über die Legierungen des Magne-
siums mit Silber 49, 400.

Sachregister.

A.

Absorptionsverbindungen 49, 125.
Alkalien, Polyjodide 50, 403.
Alkalimetrische Bestimmung von Siliciumfluorid in Fluoriden 51, 158.
Aluminium — Legierung mit Wismut und Zinn 49, 311.
 — Molekulargröße 51, 96.
Aluminiumoxyd anod. Erzeugung 50, 327.
Ammoniak, flüss. — Einwirkung auf einige Metallsäureanhydride 50, 297.
Anodische Oxyderzeugung 50, 326.
Antimon, Legierungen mit Kadmium 50, 217.
 — Legierung mit Magnesium 49, 87.
 — Legierung mit Natrium 50, 192.
 — Legierung mit Nickel 49, 58.
 — Legierung mit Silber 50, 133.
 — Legierung mit Thallium 50, 127.
 — Legierung mit Zink 49, 384.
Absorptionsspektren, isomerer komplexer Kobaltsalzlösungen 49, 28.
Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums 49, 34.
Atomgewichtsbestimmung von: Brom 50, 389; Europium 50, 259; Gadolinium 50, 260; Kadmium 49, 415; Kobalt 51, 171; Lanthan 50, 257; Mangan 51, 202; Neodym 50, 258; Praseodym 50, 257; Samarium 50, 259; Ytterbium 50, 261; Yttrium 50, 262.

Äthylendiammoniumdoppelsalze 50, 21.

B.

Baryum- und Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.
Basen, Verbindungen mit Metallrhodaniden 50, 1.
Basisches Kupfersalz, Bronchantit 50, 318.
Berylliumoxyd, Gleichgewicht mit Oxalsäure und Wasser 49, 178.
Blei, Legierung mit Natrium 50, 172.
Bleibichromat 50, 232.
Bleioxychloride 49, 365.
Bleioxyd, über verschiedene Modifikationen des — 50, 265.
Blei, Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 17.
Bleiverbindungen s. auch Plumbiverbindungen.
Bleisuperoxyd, Löslichkeit 51, 323.
Borate 50, 38.
Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie 49, 338.
Bronchantit 50, 318.
Brom, Revision des Atomgewichtes 50, 389.

C.

Calcium- und Baryumkarbonat bei hohen Temperaturen 50, 244.
Cäsium, Sulfide 50, 67.

Chlorostibane von Dichlorosalzen
49, 437.

Chromate des Kobalts 49, 195.

— des Nickels 51, 348.

— von Quecksilber, Wismut und Blei
50, 226.

Chromchloridhydrate 51, 30.

Chromisulfate, violette 49, 157.

Chromsalze, Hydrolyse 51, 123.

Chromsäure als Oxydationsmittel
50, 53.

Cyanate, quantitative Bestimmung
neben Cyaniden 49, 122.

Cyanide, quantitative Bestimmung
neben Cyanaten 49, 122.

D.

Darstellungsform der wässrigen
Lösungen zweier und dreier gleich-
ioniger Salze und reziproker Salz-
paare und der van't Hoff'schen
Untersuchungen über ozeanische
Salzablagerungen 51, 132.

Dichlorosalze, Chlorostibane 49,
437.

Dithionate, Analyse 51, 116.

Dithionsäure, Analyse 51, 116.

E.

Einwirkungsgeschwindigkeit d.
Sauerstoffs, Kohlendioxyds u. Wasser-
dampfes auf Kohlenstoff 50, 276.

Eisencyanverbindungen, Reduk-
tion 49, 443.

Eisenoxyd anod. Erzeugung 50, 327.

Eisensalze, Hydrolyse 51, 121.

Eisen und Schwefel, Zustandsdia-
gramm 49, 320.

Eisen, Verbindungen mit Thiokarb-
amid 49, 25.

Elektrische Leitfähigkeit der Le-
gierungen — Über die 51, 397.

Elektroaffinität der Anionen 50, 1.

Elemente, Fähigkeit miteinander
Verbindungen zu bilden 49, 113.

Erdalkali, Verbindungen mit Thio-
karbamid 49, 26.

Erden, Atomgewichtsbestimmung der
seltenen — 50, 249.

Europium, Atomgewichtsbestimmung
50, 259.

F.

Fähigkeit der Elemente, Verbin-
dungen zu bilden 50, 309.

Fluoride, alkalimetrische Bestim-
mung des Siliciumfluorids 51, 138.

Fluorwasser zur Kenntnis der — 49,
297.

G.

Gadolinium, Atomgewichtsbestim-
mung 50, 260.

Gasketten siehe: Knallgaskette.

Gleichgewichte u. Umwandlungen
der isomeren Chromchloridhydrate
51, 71.

Gleichionige Salze, Darstellungs-
form 51, 132.

Gold, Legierung mit Antimon 50, 151.

— Legierungen mit Palladium 51, 391.

— Legierung mit Wismut 50, 145.

— kolorimetrische Bestimmung 49, 172.

H.

Halogenverbindungen des Molyb-
däns und Wolframs 49, 148.

Heterogenes, hydrolytisches Gleich-
gewicht zur Thermodynamik 50, 82.

Hydrate, Unterschied zwischen
Hydrogelen 49, 125.

Hydrolyse der Salze von Eisen,
Chrom, Zinn, Kobalt, Nickel und
Zink bei Gegenwart von Jodiden u.
Jodaten 51, 121.

Hydrogele, Unterschied v. Hydraten,
und Modifikationen 49, 125.

J. I.

Jod- bzw. Thiosulfattiterstellung 49,
277.

Jodometrie, Brechweinstein als Ur-
titersubstanz 49, 338.

Isomere komplexe Kobaltsalze, Ab-
sorptionsspektren 49, 28.

Isomorphe Salze, eine neue Reihe
50, 101.

K.

Kadmium, Legierung mit Antimon
50, 217.

— Legierung mit Kupfer 49, 301.

— Legierung mit Magnesium 49, 72.

— Legierung mit Natrium 50, 180.

— Revision des Atomgewichtes 49, 415.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 19.

Kadmiumkarbonat, gefälltes 50,
315.

Kaliumbleichchloride 51, 71.

Kaliumkarbonat, Kaustizierung mit
mit Kalk 51, 181.

Kaustizierung von Natriumkarbonat
und Kaliumkarbonat mit Kalk 51, 18.

Knallgaskette 51, 81. 245. 289. 356.

Kobalt, Chromate 49, 195.

— Revision d. Atomgewichtes 51, 171.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 21.

Kobaltnitrite, Vorlesungsversuch
49, 441.

Kobaltoxyd, anodischer Erzeugung
50, 326.

Kobaltsalze, Absorptionsspektren
49, 28.

— Hydrolyse 51, 126.

Kohlenoxyd, Einwirkung auf Sulfo-
cyankalium 49, 49.

Kohlenstoff, Einwirkungsgeschwin-
digkeit des Sauerstoffs, Kohlend-
oxyds und Wasserdampfes auf —
50, 276.

Komplexe Kobaltsalze, Absorptions-
spektren 49, 28.

Konzentrationsketten siehe Sauer-
stoffkonzentrationsketten.

— siehe Wasserstoffkonzentrations-
ketten.

Kupfer, Legierung mit Kadmium
49, 301.

— Legierung mit Palladium 51, 223.

Kupferhydroxyd 50, 318.

Kupferoxyd, anodische Erzeugung
50, 322.

Kupfersalze, Verbindungen mit
Thiokarbamid und Xanthogenamid
49, 1.

L.

Lanthan, Atomgewichtsbestimmung
50, 257.

Legierungen von Antimon 49, 58.
72. 87. 284; 50, 127. 138. 145. 151.
171. 192. 247.

— — Aluminium 49, 311. 318.

— — Blei 50, 172.

— — Gold 50, 145. 151; 51, 391.

— — Kadmium 49, 72. 301; 50, 180.
117.

— — Kupfer 49, 72. 301; 51, 223.

— — Magnesium 49, 72. 77. 83. 87.
400.

— — Mangan 50, 117.

— — Natrium 50, 172. 180. 187. 192.

— — Nickel 49, 58. 92.

— — Palladium 51, 223. 315. 391.

— — Silber 49, 400; 50, 133; 51, 315.

— — Silicium 49, 92; 50, 117.

— — Thallium 50, 127. 133; 51, 328.

— — Wismut 49, 81. 83; 50, 133.
145. 171. 187; 51, 328.

— — Zink 49, 77. 384.

— — Zinn 49, 311.

Leitvermögen der Legierungen 51,
397.

Luft, Löslichkeit in Schwefelsäure
50, 382.

M.

Mangan, Revision des Atomgewichtes
51, 201.

— Verbindungen mit Silicium 50, 117.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 25.

Magnesium, Legierung mit Kad-
mium, Zink, Wismut und Antimon
49, 72.

— Legierung mit Silber 49, 400.

Magnesiumbromid, Ätherate 49,
207.

Magnesiumchlorid, Einwirkung v.
Sauerstoff 51, 336.

— Einwirkung von Sauerstoff und
Wasserdampf auf — 51, 369.

Magnesiumjodid, Ätherate 49, 34.

Meerwasser, Leitfähigkeit 49, 190.

Metallrhodanide, Verbindungen
mit Basen 50, 1.

Metallsäureanhydride, Einwir-
kung des flüssigen Ammoniaks 50,
296.

Metazirkonsäure 49, 125.

Mercuribichromat 50, 229.

Mischkristalle von wasserfreiem
Natriumsulfat, -Molybdat u. -Wol-
framat 50, 355.

Modifikation der Hydrogele 49, 125.

Molekulargröße, anorganischer
Verbindungen in siedendem Chino-
lin 51, 236.

Molekulargrößen einiger anorga-
nischer Körper 51, 96.

Molybdän, Halogenverbindungen 49,
418.

Molybdänsäuredihydrat, Darstel-
lung 50, 320.

Monoätherat des Brommagnesiums
49, 207.

N.

Natrium, Legierungen mit Blei, —
Kadmium, — Wismut, — Antimon
50, 171.

Natrium, saure Sulfate 49, 356.

Natriumkarbonat, Kaustizierung
mit Kalk 51, 181.

Natrium-Sulfat, -Molybdat u. -Wol-
framat, — Die Mischkristalle 50, 355.

Neodym, Atomgewichtsbestimmung
50, 258.

Nickel, Legierungen mit Antimon
49, 58.

— Verbindungen mit Thiokarbamid
49, 22.

Nickelchromate 51, 348.

Nickeloxyd, anodische Erzeugung
50, 326.

Nickelsalze, Hydrolyse 51, 127.

Nickelsilicide 49, 92.

Nitrit-Ion und Gleichgewicht mit
Nitrat und NO 50, 1.

O.

Oxydbildung u. Passivität 50, 321.

Oxalsäure, Gleichgewicht mit Beryl-
liumoxyd und Wasser 49, 178.

Oxydtheorie d. Knallgaskette 51, 81.

P.

Palladium, Legierungen mit Gold
51, 391.

— Legierung mit Kupfer 51, 223.

— Legierungen mit Silber 51, 315.

Passivität bei anodischer Polarisat-
ion 50, 343.

— und Oxydbildung 50, 321.

Peroxyde des Wismuts 49, 432; 50,
210.

Platosalze, einiger schwefelhaltiger
organischer Säuren 50, 439.

Plumbate, Konstitution 50, 107.

Plumbisulfat, Löslichkeit u. Oxy-
dationspotential 51, 320.

Plumbioxyd, Löslichkeit und Oxy-
dationspotential 51, 320.

Polyjodide der Alkalien 50, 403.

Praseodym, Atomgewichtsbestim-
mung 50, 257.

Q.

Quecksilber, Verbindungen mit Thio-
karbamid 49, 13.

Quecksilberbichromat 50, 229.

Quecksilberoxychlorid, neue Ent-
stehungsart 49, 336.

R.

Reziproke Salzpaare, Darstellungsform 51, 132.
Rubidium, Sulfide 50, 67.

S.

Salzablagerungen, ozeanische 51, 132.
Samarium, Atomgewichtbestimmung 50, 259.
Sauerstoff, Einwirkung auf Magnesiumchlorid 51, 336.
— und Wasserdampf, Einwirkung auf Magnesium — 51, 369.
Sauerstoffkonzentrationsketten 51, 295.
Saure Sulfate des Natriums 49, 256.
Schwefel, Molekulargröße 51, 96.
— und Eisen, Zustandsdiagramm 49, 320.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Sulfocyankalium 49, 53.
Selen, Molekulargröße 51, 105.
— Verhalten gegen Licht u. Temperatur 50, 446.
Silber, Legierung mit Magnesium 49, 400.
Silber, Legierungen mit Palladium 51, 315.
— Legierungen mit Thallium, Wismut und Antimon 50, 133.
Silbermonochromat 51, 231.
Silberoxyd, anodischer Erzeugung 50, 326.
Silicium, Verbindungen mit Mangan 50, 117.
Siliciumfluorid, alkalimetrische Bestimmung in Fluoriden 51, 158.
Silicide des Nickels 49, 92.
Stickoxyd, Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur 49, 227.
— Löslichkeit in Schwefelsäure 50, 382.
— Bildung bei hohen Temperaturen 49, 213.

Stickstoff, Einwirkung auf Sulfocyankalium 49, 48.

Stöchiometrische Gesetze, Deduktion 49, 284.

Stöchiometrie zur Begründung der 50, 199.

Sulfate, saure des Natriums 49, 356.

Sulfocyankalium, Einwirkg. einiger Gase bei höheren Temperaturen 49, 46.

T.

Thallium, Legierung mit Antimon 50, 127.

— Legierung mit Silber 50, 133.

— Legierung mit Wismut 51, 328.

Thalliumoxyde II 50, 158.

Thermodynamik des heterogenen hydrolytisch. Gleichgewichtes 50, 82.

Thiokarbamid, Verbindungen mit zweiwertigen Metallen 49, 13.

— Verbindungen mit Kupfersalzen 49, 1.

Thiosulfat bzw. Jodtiterstellung 49, 277.

V.

Vanado- und Vanadisalze, Eigenschaften 50, 49.

Vanadosalze, elektrolytische Darstellung 50, 49.

Verbindungen der Elemente 50, 309.

W.

Wasserdampf und Sauerstoff, Einwirkung auf Magnesiumchlorid 51, 369.

— Einwirkung auf Sulfocyankalium 49, 51.

Wasserstoff, Einwirkung auf Sulfocyankalium 49, 50.

Wasserstoffkonzentrationsketten 51, 293.

Wasserstoffsuperoxyd, Einwirkung auf Wismutsalze 50, 33.

Wismut, Legierung mit Aluminium 49, 313.

— Legierung mit Magnesium 49, 83.

— Legierung mit Natrium 50, 187.

— Legierung mit Silber 50, 133.

— Legierung mit Thallium 51, 328.

Wismutchromat 50, 235.

Wismutperoxyde 49, 432; 50, 210.

Wismutsalze mit Wasserstoffsperoxyd 50, 33.

Wolfram, Halogenverbindungen 49, 148.

X.

Xanthogenamid, Verbindungen mit Kupfersalzen 49, 1.

Y.

Ytterbium, Atomgewichtsbestimmung 50, 261.

Yttrium, Atomgewichtsbestimmung 50, 262.

Z.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds 49, 227.

Zink, Legierung mit Antimon 49, 384.

— Legierung mit Magnesium 49, 77.

— Verbindungen mit Thiokarbamid 49, 20.

Zinkkarbonat, basisches, gefälltes 50, 315.

Zinksalze, Hydrolyse 51, 128.

Zinn, Legierung mit Aluminium 49, 311.

Zinnsalze, Hydrolyse 51, 124.

Zirkonsäure und Metazirkonsäure 49, 125.

Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel 49, 320.

— — Kalium- und Bleichlorid 51, 71.

— — Legierungen siehe Legierungen.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz. Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröfserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreifsig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF † - St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM † - Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Zweiundfünfzigster Band.

Mit 98 Figuren im Text und 11 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1907.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. Januar 1907.

	Seite
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907. (27. November 1906.)	1
B. N. MENSCHUTKIN, Über einige Krystallalkoholate. Mit 7 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	9
W. GUERTLER und G. TAMMANN, Über KupfERNickellegierungen. XXXVIII. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (27. Oktober 1906.)	25
A. v. VEGESACK, Über Zink-Thallium und Zink-Eisenlegierungen. XXXIX. Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel. (27. Oktober 1906.)	30
RICHARD LORENZ und W. RUOKSTUHL, Untersuchungen über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaars. Mit 1 Figur im Text. (30. Oktober 1906.)	41
J. OLIE jr., Zur Frage nach den durch Silbersalze aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrats fällbaren Chlormengen. Mit 2 Figuren im Text. (1. November 1906.)	48
J. OLIE jr., Einige Beobachtungen über die Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate. Mit 1 Figur im Text. (1. November 1906.)	62
J. SAND und F. EISENLOHR, Zur Kenntnis der Polymolybdate I. Mit 1 Figur im Text. (6. Oktober 1906.)	68
J. SAND und F. EISENLOHR, Zur Kenntnis der Polymolybdate II. (6. Oktober 1906.)	87
J. SAND und K. KAESTLE, Dichromat und Chromat. (6. Oktober 1906.)	101
A. GUTHIER und R. BÜNZ, Über die Peroxyde des Wismuts. V. Mitteilung. (25. November 1906.)	124
F. HABER, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlor-magnesium. (17. Dezember 1906.)	127

Heft 2.

Ausgegeben am 23. Januar 1907.

E. HEYN und O. BAUER, Kupfer und Phosphor. Mit 11 Figuren im Text und 4 Tafeln. (25. Oktober 1906.)	129
B. N. MENSCHUTKIN, Über die Löslichkeit der Hydrate des Broms- und Jodmagnesiums und über die Verbindungen dieser Salze mit Anilin und Phenylhydrazin. Mit 7 Figuren im Text. (13. November 1906.)	152
W. HERZ und G. ANDERS, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen IV. (13. November 1906.)	164
N. S. KURNAKOW und A. N. KUSNETZOW, Cadmide des Natriums. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (26. Oktober 1906.)	173
N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCZUŽNYJ, Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen. Mit 4 Figuren im Text. (20. Oktober 1906.)	186

	Seite
FRANZ FISCHER und KARL MASSENEZ, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. I. Teil. Mit 7 Figuren im Text. (21. November 1906.)	202
ARTHUR ALTMANN, Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetalösungen. (19. November 1906.)	219

Heft 3.

Ausgegeben am 5. Februar 1907.

FRANZ FISCHER und KARL MASSENEZ, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. II. Teil. Mit 10 Figuren im Text. (21. November 1906.)	229
OTTO RUFF, Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs. Mit 2 Figuren im Text. (10. Dezember 1906.)	256
K. VAN EMSTER, Über Dichte und Prozentgehalt wässriger Überchlorsäurelösungen. Mit 1 Figur im Text. (27. November 1906.)	270
SETH E. MOODY, Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten. Mit 1 Figur im Text. (27. November 1906.)	281
SETH E. MOODY, Die jodometrische Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen. Mit 1 Figur im Text. (2. Dezember 1906.)	286
F. A. GOOCH und M. A. PHELPS, Die Trennung des Arsens vom Kupfer als Ammonium-Magnesium-Arseniat. (2. Dezember 1906.)	292
H. v. WARTEMBERG, Über das Cyan-, Cyanwasserstoff- und Acetylen-gewicht. Mit 3 Figuren im Text. (2. Dezember 1906.)	299
ARTHUR MÜLLER, Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat. (18. Dezember 1906.)	316
K. BOCH, Die Zersetzung des Dicalciumphosphats durch Wasser. Mit 1 Figur im Text. (19. Dezember 1906.)	325
ALBERT HILEMAN, Die jodometrische Bestimmung von Fluor. (2. Dezember 1906.)	342

Heft 4.

Ausgegeben am 22. Februar 1907.

RUDOLF RUER, Über die Legierungen des Palladiums mit Blei. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (7. November 1906.)	345
ERNST JÄNECKE, Über eine neue Darstellungsform der VAN'T HOFF'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen (II). Mit 13 Figuren im Text. (7. Dezember 1906.)	358
THOMAS F. RUTTER, Beiträge zur Kenntnis der Vanadinverbindungen. Mit 11 Figuren im Text. (18. Januar 1907.)	368
E. RIMBACH u. C. NEIZERT, Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen. (8. Januar 1907.)	397
E. RIMBACH und F. KORTEN, Über einige Verbindungen des Iridiums. (8. Januar 1907.)	406
N. S. KURNAKOW und G. J. ŽURKOWSKY, Merkuride des Cäsiums und Rubidiums. Mit 1 Figur im Text. (25. Dezember 1906.)	416
N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN, Die Legierungen des Bleies mit Thallium und Indium. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (25. Dezember 1906.)	430
KURT LEWKONJA, Über Blei-Thalliumlegierungen. XL. Mit 1 Figur im Text. (29. Januar 1907.)	452

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 52.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. AEBE-Breslau, J. M. VAN BEMMELN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. GLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDRICH-Bern, W. GIEBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÖSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZENBOOM-Amsterdam, H. E. ROSEON-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 3. Januar 1907. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 5.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907. (27. November 1906.)	1
B. N. Menshutkin, Über einige Kristallalkoholate. Mit 7 Figuren im Text. (8. Oktober 1906.)	9
W. Guertler u. G. Tammann, Über Kupfernickellegierungen. XXXVIII. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (27. Oktober 1906.)	25
A. v. Vegesack, Über Zink-Thallium und Zink-Eisenlegierungen. XXXIX. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (27. Oktober 1906.)	30
Richard Lorenz und W. Ruckstuhl, Untersuchungen über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares. Mit 1 Figur im Text. (30. Oktober 1906.)	41
J. Olie jr., Zur Frage nach den durch Silbersalze aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrats fällbaren Chlormengen. Mit 2 Figuren im Text. (1. November 1906.)	48
J. Olie jr., Einige Beobachtungen über die Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate. Mit 1 Figur im Text. (1. November 1906.)	62
J. Sand u. F. Eisenlohr, Zur Kenntnis der Polymolybdate I. Mit 1 Figur im Text. (6. Oktober 1906.)	68
J. Sand und F. Eisenlohr, Zur Kenntnis der Polymolybdate II. (6. Oktober 1906.)	87
J. Sand u. K. Kaestle, Dichromat und Chromat. (6. Oktober 1906.)	101
A. Gutbier u. R. Bünz, Über die Peroxyde des Wismuts. V. Mitteilung. (25. November 1906.)	124
F. Haber, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. (17. Dezember 1906.)	127

Dieses Heft ist ausgegeben am 3. Januar 1907.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 23. Dezember 1906):

- K. Buch, Die Zersetzung des Dicalciumphosphates durch Wasser. (18. Dezember 1906.)
- F. Haber, Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium. Berichtigung. (17. Dezember 1906.)
- Artur Müller, Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumhydrat. (18. Dezember 1906.)
- Otto Hauser, Notiz über die Darstellung der Oxyulfide des Zirkoniums und Thoriums. (19. Dezember 1906.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Atomgewichts-Tabelle.

1907.

Ag	Silber	107.93	Na	Natrium	23.05
Al	Aluminium	27.1	Nb	Niobium	94
Ar	Argon	39.9	Nd	Neodymium	143.6
As	Arsen	75.0	Ne	Neon	20
Au	Gold	197.2	Ni	Nickel	58.7
B	Bor	11.0	O	Sauerstoff	16.000
Ba	Barium	137.4	Os	Osmium	191
Be	Beryllium	9.1	P	Phosphor	31.0
Bi	Wismut	208.0	Pb	Blei	206.9
Br	Brom	79.96	Pd	Palladium	106.5
C	Kohlenstoff	12.00	Pr	Praseodymium	140.5
Ca	Calcium	40.1	Pt	Platin	194.8
Cd	Cadmium	112.4	Ra	Radium	225
Ce	Cerium	140.25	Rb	Rubidium	85.5
Cl	Chlor	35.45	Rh	Rhodium	103.0
Co	Kobalt	59.0	Ru	Ruthenium	101.7
Cr	Chrom	52.1	S	Schwefel	32.06
Cs	Cäsium	132.9	Sb	Antimon	120.2
Cu	Kupfer	63.6	Sc	Scandium	44.1
Er	Erbium	166	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152	Si	Silicium	28.4
F	Fluor	19.0	Sm	Samarium	150.3
Fe	Eisen	55.9	Sn	Zinn	119.0
Ga	Gallium	70	Sr	Strontium	87.6
Gd	Gadolinium	156	Ta	Tantal	181
Ge	Germanium	72.5	Tb	Terbium	159.2
H	Wasserstoff	1.008	Te	Tellur	127.6
He	Helium	4.0	Th	Thor	232.5
Hg	Quecksilber	200.0	Ti	Titan	48.1
In	Indium	115	Tl	Thallium	204.1
Ir	Iridium	193.0	Tu	Thulium	171
J	Jod	126.97	U	Uran	238.5
K	Kalium	39.15	V	Vanadium	51.2
Kr	Krypton	81.8	W	Wolfram	184.0
La	Lanthan	138.9	X	Xenon	128
Li	Lithium	7.03	Y	Yttrium	89.0
Mg	Magnesium	24.36	Yb	Ytterbium	173.0
Mn	Mangan	55.0	Zn	Zink	65.4
Mo	Molybdän	96.0	Zr	Zirkonium	90.6
N	Stickstoff	14.01			

Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

Für die Abonnenten der „Zeitschrift für anorganische Chemie“.

Digitized by Google

Comant Fund

Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission 1907.

Seit der Abfassung unseres letzten Berichtes (für das Jahr 1906) ist eine ganze Anzahl von wichtigen Arbeiten über Atomgewichte erschienen. Die in diesen gewonnenen Ergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefasst:

Wismut.

In Erlangen unter GUTHRIE'S¹ Leitung ausgeführte Arbeiten wurden in Gestalt dreier Dissertationen veröffentlicht². BIRCKENBACH fand durch Synthese des Oxyds aus dem Metall im Mittel

$$\text{Bi} = 208.05.$$

Eine Reihe von Reduktionen des Oxyds ergaben:

$$\text{Bi} = 208.08.$$

MEHLER bestimmte das Verhältnis $\text{BiBr}_3 : \text{AgBr}$, und fand

$$\text{Bi} = 208.05.$$

Durch Synthese des Sulfats aus dem Metall erhielt JANSSEN den Wert

$$\text{Bi} = 208.074.$$

Diese Bestimmungen stimmen unter sich und mit älteren Messungen von SCHNEIDER und LÖWE, sowie mit einer Versuchsreihe von MARIIGNAC überein. Es sei deshalb der runde Wert 208.0 angenommen, und der bislang in unserer Tabelle genannte Wert 208.5 als zu hoch verworfen.

¹ Z. f. Elektrochem. 11, 831.

² L. BIRCKENBACH 1905; H. MEHLER 1905; R. L. JANSSEN 1906.

Brom.

BAXTERS¹ Bestimmungen des Atomgewichtes des Broms gründen sich auf die Werte

$$\text{Ag} = 107.93$$

und

$$\text{Cl} = 35.473.$$

18 Synthesen von Bromsilber ergaben im Mittel

$$\text{Br} = 79.953.$$

13 Versuche über die Umwandlung von Bromsilber in Chlorsilber ergaben im Mittel

$$\text{Br} = 79.952.$$

Kadmium.

Die Abhandlung von BAXTER, HINES und FREVERT² ist eine Fortsetzung der in unserem Berichte 1906 zitierten. Es wurden vier Verhältnisse bestimmt, welche unter der Voraussetzung von

$$\text{Ag} = 107.93$$

die folgenden Ergebnisse liefern:

$\text{CdBr}_2 : 2 \text{Ag}$	$\text{Cd} = 112.470$
$\text{CdBr}_2 : 2 \text{AgBr}$	$\text{Cd} = 112.464$
$\text{CdCl}_2 : 2 \text{Ag}$	$\text{Cd} = 112.471$
$\text{CdCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	$\text{Cd} = 112.470$

Kupfer.

Eine Anzahl von Analysen und Synthesen von Kupferoxyd durch MURMANN³ führte zu dem Werte:

$$\text{Cu} = 63.53.$$

Die Zahlen stimmen unter sich nicht überein, und es wird den Bestimmungen kein großer Wert zugemessen.

Jod.

GALLO⁴ bestimmte das Atomgewicht des Jods auf elektrolytischem Wege: Er verglich die durch denselben Strom in Freiheit

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1322.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 770.

³ *Monatshefte f. Chemie* 27, 851.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* 36, 116.

gesetzten Mengen Jod und Silber. Seine Werte liegen zwischen 126.82 und 126.98 und ergeben im Mittel:

$$\begin{aligned} J &= 126.89, \\ \text{wenn} \\ Ag &= 107.93. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist mit der Bestimmung von STAS in besserer Übereinstimmung, als mit den neueren Messungen.

Stickstoff.

GRAYS¹ Arbeit über das Atomgewicht dieses Elementes, die in unserem Berichte für 1906 erwähnt war, ist seitdem ausführlicher erschienen. Die von ihm gefundenen Mittelwerte sind die folgenden:

Aus der Dichte des Stickoxyds . .	N = 14.006
Aus der Analyse von Stickoxyd . .	N = 14.010
Aus der Dichte des Stickstoffs . .	N = 14.008

Der Mittelwert aller seiner Bestimmungen ist

$$N = 14.0085$$

oder sehr nahe

$$N = 14.01.$$

Diese Zahlen stimmen ausgezeichnet mit den älteren Messungen von GUYE, RAYLEIGH und LEDUC überein, so daß kein ernster Zweifel mehr bestehen kann, diesen Wert für den bislang in unserer Tabelle gegebenen Wert 14.04 einzusetzen.

In einer neueren Arbeit erbrachte GRAY² noch weiteres Erweismaterial verschiedener Herkunft und diskutierte die STASSchen Verhältnisse, um ihre möglichen Fehler ausfindig zu machen. Andere Diskussionen ähnlicher Art stammen von GUYE³ und SCOTT⁴, doch sind sie alle noch nicht endgültig. Allein Versuche können die Ursache dieses Unterschiedes zwischen der neuen und alten Zahl ergründen.

Palladium.

AMBERG⁵ hat das Atomgewicht des Palladiums durch Analyse von Palladoaminochlorid $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ bestimmt. Der so gefundene Wert ist

¹ *Journ. Chem. Soc.* 87, 1601.

² *Journ. Chem. Soc.* 89, 1173.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 89, 1470. Wegen GUYE und BOGDANS vollständiger Abhandlung über Stickoxydul vergl. *Journ. Chim. Phys.* 3, 587.

⁴ *Chem. News* 93, 20.

⁵ *Lieb. Ann.* 341, 285.

$$\text{Pd} = 106.688$$

oder rund

$$= 106.7.$$

Fünf andere, durch **KRELL**¹ ausgeführte Analysen desselben Salzes ergaben im Mittel

$$\text{Pd} = 106.694.$$

Eine Neuberechnung mit dem **RICHARDSS**chen Werte für Chlor und Verwerfung eines der **Versuche** als mißglückt führt nach **KRELL**s Ansicht zu

$$\text{Pd} = 106.78,$$

doch würde dieser Wert durch die Annahme des neueren Wertes für Stickstoff sich wieder erniedrigen. Es soll daher diese Konstante unverändert bleiben, bis die zu ihrer Bestimmung vorausgesetzten Atomgewichte genauer bekannt sind.

Silber.

In der Absicht, die Fehlerquelle der **STASS**chen Zahlen für Stickstoff ausfindig zu machen, untersuchten **GUYE** und **TERGAZARIAN**² das grundlegende Verhältnis des Kaliumchlorats. Sie fanden, daß Kaliumchlorat mit einer geringen Menge von Chlorid als Verunreinigung zusammenkristallisiert. Diese Menge ist nahezu konstant und beträgt 2.7 Teile auf 10000. Wenn man diese Korrektur an dem **STASS**chen Verhältnis anbringt, so erniedrigt sich sein Wert für Silber von 107.93 auf 107.89. Eine erneute Diskussion von zehn grundlegenden Verhältnissen ergab für Silber Zahlen, die zwischen 107.871 und 107.908 liegen und im Mittel 107.89 ausmachen. Wenn diese Schlussfolge bestehen bleibt, so ergeben die **STASS**chen Verhältnisse für Silbernitrat einen Wert für Stickstoff, der mit den von **GUYE** und **GRAY** gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Tantal.

HINRICHSON und **SAHLBOM**³ haben das Atomgewicht des Tantals durch Umwandlung des Metalles in das Pentoxyd bestimmt. Fünf solcher Synthesen ergaben

¹ Doktordissertation, Erlangen 1906.

² *Compt. rend.* 148, 411. Vergl. auch *Journ. Chim. Phys.* 4, 174, wo sich eine Arbeit von **GUYE** über die Notwendigkeit einer durchgehenden Neuberechnung der Atomgewichte befindet.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 2600.

Ta	= 180.59
bis	= 181.77,
im Mittel	= 181.0.

Dieser Wert ist an Stelle der bislang in unseren Tabellen genannten Bestimmung von MARIGNAC gesetzt worden.

Die seltenen Erden.

Über die Metalle dieser Gruppe sind im Jahre 1906 sehr viele Arbeiten veröffentlicht worden. Aus fünf Bestimmungen des Wassers von Terbiumsulfat leitet URBAIN¹ den Wert

$$\text{Tb} = 159.22$$

her, der als Ersatz für die zweifelhaften älteren Zahlen anzusehen sei. In einer anderen Abhandlung² gibt URBAIN für Dysprosium ein Atomgewicht von 163.49 an, ohne jedoch die Einzelheiten oder Wägungen aufzuführen.

Durch eine volumetrische Methode bestimmten FERT und PRZYBYLLA³ diejenige Menge Schwefelsäure, die zur Neutralisation verschiedener Oxyde dieser Gruppe notwendig sind und erhielten so neue Schätzungen der entsprechenden Atomgewichte. Ihre endgültigen Ergebnisse, bezogen auf das Vakuum, sind:

Lanthan	139.17
Präseodym . . .	140.62
Neodym	144.52
Samarium . . .	150.47
Europium . . .	152.66
Gadolinium . . .	157.98
Ytterbium . . .	173.52
Yttrium	89.40

In ANGEES „Handbuch der anorganischen Chemie“ hat BRAUNER eine Zusammenfassung aller Atomgewichtsbestimmungen gegeben. Gelegentlich dieser Zusammenstellung veröffentlicht er bei den seltenen Erden auch einige, bislang unveröffentlicht gebliebene, eigene Bestimmungen⁴. Diese sind:

¹ *Compt. rend.* 142, 957.

² *Compt. rend.* 142, 785.

³ *Z. anorg. Chem.* 50, 249.

⁴ Bd. 3, Abh. 1, S. 263. 276. 284. 304. 318 u. 335.

Präseodym . . .	140.97
Neodym . . .	143.89
Samarium . . .	150.71
Gadolinium . . .	155.78
Erbium . . .	167.14
Ytterbium . . .	173.08

Von diesen Zahlen ist diejenige für Gadolinium möglicherweise zu niedrig, und die von Samarium durch die Gegenwart von Europium im Untersuchungsmaterial mit Fehlern behaftet.

Nach dem soeben und in den früheren Jahresberichten vorgelegten Material glauben wir dazu berechtigt zu sein, die folgenden Änderungen in der Tabelle zu empfehlen:

Stickstoff	statt	14.04	14.01
Wismut	„	208.5	208.0
Tantal	„	183	181
Terbium	„	160	159

Andere Änderungen, die bezüglich der Atomgewichte von Silber und Chlor nötig zu werden scheinen, können mangels genügender Sicherheit heute noch nicht durchgeführt werden. Das Atomgewicht des Silbers, wie es sich nach den STASSCHEN Zahlen berechnet, ist wahrscheinlich zu hoch, jedoch um eine unbekannte Grösse; ausserdem würde eine Änderung an dieser Stelle die ganze Tabelle beeinflussen. Wenn wir mit GUYE Silber zu 107.89 annehmen, so verringert sich die RICHARDSSCHE Bestimmung des Atomgewichtes von Barium um 0.05. Ein Fehler aber von dieser Grösse, die wahrscheinlich noch zu hoch gegriffen ist, beeinträchtigt nicht ernstlich die Brauchbarkeit der angenommenen Atomgewichte überhaupt, so dass die vermuteten Änderungen gut so lange hinausgeschoben werden können, bis unsere Kenntnis der notwendigen Veränderungen genauere Formen angenommen hat. GUYES Schlussfolgerungen sind, wenn auch gut begründet, doch noch nicht endgültig, und man kann sie weder anerkennen noch ablehnen, bevor nicht erheblich mehr Versuchsmaterial, als wir heute besitzen, uns zu Gebote steht. Das in unserem vorjährigen Berichte genannte Atomgewicht für Chlor ist sonder Zweifel zu niedrig; doch hängt es zum Teil von der noch unbekannten, für das Atomgewicht des Silbers nötigen Änderung ab. Aus diesem Grunde, wie auch deswegen, dass eine Änderung

von Chlor viele andere Werte beeinflusst, ziehen wir es vor, zunächst die Zahlen zu belassen, wie sie sind, und weitere Informationen abzuwarten. Diese Informationen werden uns sonder Zweifel durch die unseres Wissens in Gang befindlichen Untersuchungen zuteil werden, und die durch sie nötig werdenden Korrekturen sollen dann unverzüglich angebracht werden.

Eine Zufügung zu der Tabelle erscheint zulässig. Europium, mit dem näherungsweise Atomgewichte 152 scheint nach den Untersuchungen von DEMARCAT, URBAIN und LACOMBE, EBERHARD, und FEIT und PRZIBYLLA ein Element zu sein. Sein Bestehen ist im ABEGG'schen Handbuch anerkannt und sein Recht auf eine Stelle in der Tabelle ist sicher ebensogroß, wie die von Erbium, Thulium und Terbium. Was das Dysprosium anlangt, so kann seine Aufnahme wohl bis zu einer besseren Bestimmung seines Atomgewichtes verschoben werden.

Zum Beschluß ersuchen wir alle Chemiker, die mit Atomgewichtsbestimmungen beschäftigt sind, Abzüge ihrer Veröffentlichungen an alle Mitglieder dieser Kommission zu senden, damit ihre Arbeiten unverzüglich anerkannt und überblickt werden können. In den offiziellen Zeitschriften veröffentlichte Zahlen sind für uns naturgemäß leicht auffindbar; Veröffentlichungen lokaler Vereinigungen dagegen und Doktordissertationen können leicht unserer Aufmerksamkeit entgehen.

Professor SEUBEET, der früher Mitglied der Atomgewichtskommission war, hat auf sein Amt verzichtet. Zu seinem Nachfolger wurde Prof. OSTWALD ernannt¹.

Die für das Jahr 1907 vorgeschlagene Tabelle der Atomgewichte ist hierbei abgedruckt.

¹ Wegen der offiziellen Ankündigung dieser Veränderung vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 2176.

F. W. CLARKE,	W. OSTWALD,
H. MOISSAN,	T. E. THORPE.

Internationale Atomgewichte 1907.¹

Ag	Silber . . .	107.93	Na	Natrium . .	23.05
Al	Aluminium .	27.1	Nb	Niobium . .	94
Ar	Argon . . .	39.9	Nd	Neodymium .	143.6
As	Arsen . . .	75.0	Ne	Neon . . .	20
Au	Gold . . .	197.2	Ni	Nickel . . .	58.7
B	Bor . . .	11.0	O	Sauerstoff .	16.000 ...
Ba	Barium . . .	187.4	Os	Osmium . . .	191
Be	Beryllium .	9.1	P	Phosphor . .	31.0
Bi	Wismut . . .	208.0	Pb	Blei . . .	206.9
Br	Brom . . .	79.96	Pd	Palladiumium	106.5
C	Kohlenstoff .	12.00	Pr	Präseodym .	140.5
Ca	Calcium . .	40.1	Pt	Platin . . .	194.8
Cd	Cadmium . .	112.4	Ra	Radium . . .	225
Ce	Cerium . . .	140.25	Rb	Rubidium . .	85.5
Cl	Chlor . . .	35.45	Rh	Rhodium . .	103.0
Co	Kobalt . . .	59.0	Ru	Ruthenium .	101.7
Cr	Chrom . . .	52.1	S	Schwefel . .	32.06
Cs	Cäsium . . .	132.9	Sb	Antimon . .	120.2
Cu	Kupfer . . .	63.6	Sc	Scandium . .	44.1
Er	Erbium . . .	166	Se	Selen . . .	79.2
Eu	Europium . .	152	Si	Silicium . .	28.4
F	Fluor . . .	19.0	Sm	Samarium . .	150.3
Fe	Eisen . . .	55.9	Sn	Zinn . . .	119.0
Ga	Gallium . . .	70	Sr	Strontium . .	87.6
Gd	Gadolinium .	156	Ta	Tantal . . .	181
Ge	Germanium .	72.5	Tb	Terbium . .	159.2
H	Wasserstoff .	1.008	Te	Tellur . . .	127.6
He	Helium . . .	4.0	Th	Thor . . .	232.5
Hg	Quecksilber .	200.0	Ti	Titan . . .	48.1
In	Indium . . .	115	Tl	Thallium . .	204.1
Ir	Iridium . . .	198.0	Tu	Thulium . .	171
J	Jod . . .	126.97	U	Uran . . .	238.5
K	Kalium . . .	39.15	V	Vanadium . .	51.2
Kr	Krypton . . .	81.8	W	Wolfram . .	184
La	Lanthan . . .	138.9	X	Xenon . . .	128
Li	Lithium . . .	7.08	Y	Yttrium . . .	89.0
Mg	Magnesium .	24.36	Yb	Ytterbium . .	178.0
Mn	Mangan . . .	55.0	Zn	Zink . . .	65.4
Mo	Molybdän . .	96.0	Zr	Zirkonium . .	90.6
N	Stickstoff . .	14.01			

¹ Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet. (W. O.)

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1906.

Über einige Kristallalkoholate.

Von

B. N. MENSCHUTKIN.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Kristallalkoholate des Magnesiumbromids.

1. Über die Verbindung des Magnesiumbromids mit dem Methylalkohol.¹

Die in meiner ersten Abhandlung² beschriebenen Diätherate des Brom- und Jodmagnesiums treten mit sehr vielen organischen Substanzen, wie Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone usw. in eine lebhafte Reaktion ein, die derart verläuft, daß der Äthyläther aus der Verbindung mit dem Salze ausgetrieben wird und sich ein neues Additionsprodukt des Brom- oder Jodmagnesiums mit der genommenen Substanz bildet. Das neue Additionsprodukt, je nach seiner Löslichkeit, bleibt entweder in Lösung, oder fällt als kristallinischer Körper aus.

Die primären aliphatischen Alkohole wirken auf die Diätherate unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel $MgBr_2 \cdot 6ROH$. Die Reaktion zwischen dem Diätherat des Magnesiumbromids und dem Methylalkohol verläuft stürmisch und ist von großer Wärmeentwicklung begleitet, so daß der Äthyläther aus dem Reaktionsgemisch selbst abdestilliert; am Ende habe ich noch das Produkt auf dem Wasserbade erhitzt, um den überschüssigen Methylalkohol und den etwa noch vorhandenen Äthyläther auszutreiben. Dabei setzen sich bald kleine weiße Kristalle ab, die schließlich das ganze Gefäß erfüllen.

Diese aus heißem Methylalkohol umkristallisierte Verbindung wurde einer vollständigen Analyse unterworfen, die der Formel

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft am 3. März 1905 vorgetragen.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 34.

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ genau passende Zahlen gab. Dieses in kleinen Platten kristallisierende Kristallalkoholat (wie man solche Verbindungen nennen kann) ist sehr hygroskopisch (auch muß man bei seiner Bereitung stets sorgfältig die Feuchtigkeit ausschließen) und

wird durch Wasser unter Wärmentwicklung zersetzt, indem sich das Hexahydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet. In einem zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt das Alkoholat ohne Zersetzung bei 190° ; im offenen Rohre fängt es schon früher an, sich zu zersetzen. Im ganzen sind seine Eigenschaften denen der schon längst bekannten Alkoholate des Calcium- und Magnesiumchlorids analog.

Die Löslichkeit dieses Kristallalkoholats im Methylalkohol habe ich nach denselben Methoden, die in der zitierten Abhandlung beschrieben sind, bestimmt; die Resultate lassen sich in folgender Tabelle, die auf Grund von 49 Beobachtungen zusammengestellt ist, zusammenfassen und in Figur 1 (wo die Beobachtungspunkte durch Kreuze dargestellt sind) wiedergeben (s. Tabelle auf S. 11).

Einige Beobachtungen sind bei niederen Temperaturen (bis 50°) in einem gewöhnlichen

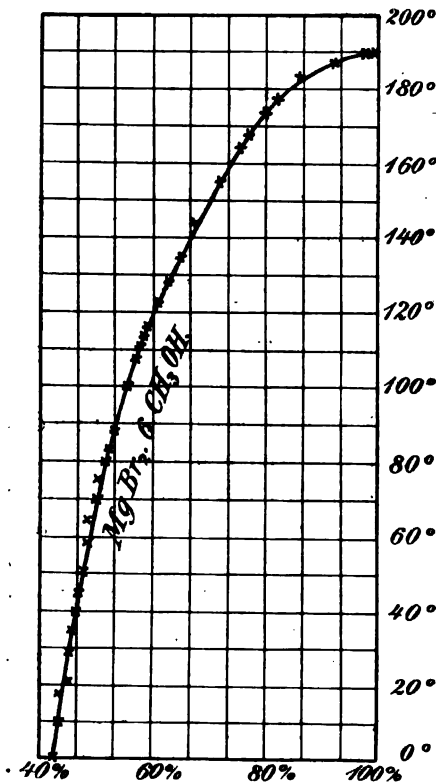


Fig. 1. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen Gewichtsprocente des Alkoholates eingetragen.

Apparate für Löslichkeitsbestimmungen gemacht; die Resultate fallen mit den nach W. ALEXEJEWS Methode ausgeführten zusammen. Auch müssen alle diese Bestimmungen mit absolutem Methylalkohol und unter Ausschließung der Feuchtigkeit durchgeführt werden, denn schon Spuren von Wasser genügen, um die Löslichkeit beträchtlich zu erhöhen.

Die Löslichkeitskurve der Fig. 1 verläuft von 0° bis zum

Tabelle 1.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	42.6	6.0	130	63.6	12.9
20	44.6	6.4	140	66.8	14.6
40	46.7	6.9	150	70.2	16.7
60	48.9	7.5	160	74.0	19.5
80	51.4	8.25	170	78.5	23.8
100	55.5	9.6	180	84.5	31.4
110	58.0	10.5	185	88.0	38.5
120	60.7	11.6	190	100	100

Schmelzpunkte des Kristallalkoholats ganz stetig, ohne Knicke, ein Beweis, daß im Temperaturintervall 0—190° nur eine Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ als kristallinische Phase auftritt. Die Verhältnisse dieses Alkoholats zu den anderen Alkoholaten des Magnesiumbromids werde ich in der nächsten Abteilung, welche diesen Alkoholaten gewidmet ist, schildern.

2. Verbindungen des Brommagnesiums mit dem Äthylalkohol und anderen primären Alkoholen der Fettreihe.

Die Bereitung aller dieser Kristallalkoholate geschieht in der nämlichen Weise wie die in der vorigen Abteilung beschriebene Bereitung des Methylalkoholats — durch Einwirkung der betreffenden Alkohole auf das Diätherat des Brommagnesiums. Die Reaktion verläuft lebhafter mit den niederen Gliedern der primären Alkohole, langsamer bei den höheren; aus dem sie bildenden Alkohole umkristallisiert haben alle Molekularverbindungen die Zusammensetzung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$ und die Eigenschaften des Methylalkoholats.

Die Kristallisationsfähigkeit ist nicht bei allen Kristallalkoholaten dieselbe; am besten kristallisieren $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, schlechter $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; das Alkoholat $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ gab erst nach einigen Monaten weiche, vaselineartige Kristalle.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die Schmelzpunkte der erwähnten Kristallalkoholate zusammen mit den Schmelzpunkten der sie bildenden Alkohole¹ gegeben.

¹ Die Zahlen sind der Arbeit von G. CARRARA und E. COPPADORO, *Gazz. chim.* 33 I (1903), 329, entnommen.

$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$	schm. bei 190° ;	CH_3OH	schm. bei -94°
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	„ „ 108.5° ;	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	„ „ -112°
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	„ „ 52° ;	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	„ „ -127°
$\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	„ „ 80° ;	$\text{iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	„ „ -108°
$\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	„ „ 46° ;	$\text{iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	„ „ -117.2° ¹

Wie man sieht, ist die Reihenfolge der Schmelzpunkte der Kristallalkoholate dieselbe, wie die der Alkohole, welche mit dem Magnesiumbromid gebunden sind, und zwar schmelzen (mit Ausnahme

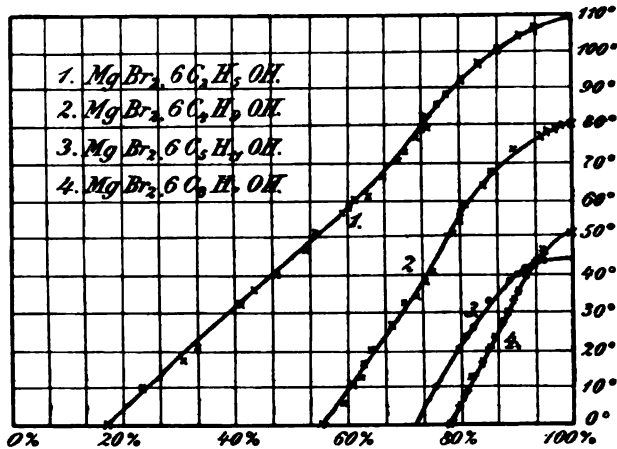


Fig. 2. Löslichkeit der Kristallalkoholate des Magnesiumbromids in den sie bildenden Alkoholen. Die Ordinaten stellen die Temperaturen, die Abszissen — den Gehalt an den Alkoholen, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, dar.

des ersten Gliedes) die Alkohole und Kristallalkoholate mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome höher, als mit ungerader.

Die nach den schon früher beschriebenen Methoden bestimmte Löslichkeiten der Kristallalkoholate in den sie bildenden Alkoholen habe ich in den folgenden Tabellen 1—4 und in der Fig. 2 zusammengestellt. Alle beobachteten Punkte (für das System $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 48 Punkte, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 25, $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ — 28, $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} - \text{iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ — 12) sind in der Figur angedeutet.

Ein Vergleich der Löslichkeitskurve von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol (siehe Fig. 1) mit den hier ermittelten Löslichkeitskurven zeigt, daß die erstere gänzlich verschieden von den letzteren

¹ Richtiger ist wahrscheinlich die Zahl von OLSEWAKI, -184° , Monatshefte 5 (1884), 128.

Tabelle 2.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	17.2	2.0	80	78.8	22.1
10	24.9	3.2	85	76.2	24.6
20	32.7	4.6	90	78.7	28.1
30	40.3	6.8	95	82.3	32.4
40	47.8	8.4	100	86.7	38.6
50	55.1	10.9	103	90.0	46.3
60	62.2	14.1	106	94.4	62.7
70	68.8	18.1	108.5	100.0	100.0
75	71.4	20.1			

Tabelle 3.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ im Propylalkohol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	77.9	28.5	48	93.0	59.5
10	81.5	32.7	46	94.3	64.5
20	85.1	38.0	48	95.8	71.8
30	89.5	45.8	50	97.8	83.1
40	92.0	55.9	52	100	100

Tabelle 4.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ im Isobutylalkohol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	55.8	12.9	60	82.4	35.5
10	60.5	15.3	65	84.2	38.9
20	65.2	18.0	71	88.0	46.3
30	69.8	21.4	75	92.0	57.5
40	74.3	25.3	77	94.6	67.3
50	78.5	30.1	80	100	100

Tabelle 5.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ im Isoamylalkohol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ iso } \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	70.2	18.1	38	88.7	49.1
10	75.6	27.7	40	90.0	52.6
20	80.2	33.7	42	92.0	58.6
30	84.5	40.3	44	94.2	66.3
35	86.7	45.0	46	100	100

verläuft, die alle einen ähnlichen Charakter zeigen. Die Löslichkeiten der Verbindungen des Brommagnesiums mit den Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkoholen in diesen Alkoholen haben ferner eine verschiedene Gröfse, indem die Kristallalkoholate mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome weniger, und die mit ungerader Zahl mehr löslich sind. Diese Verschiedenheiten sind am besten

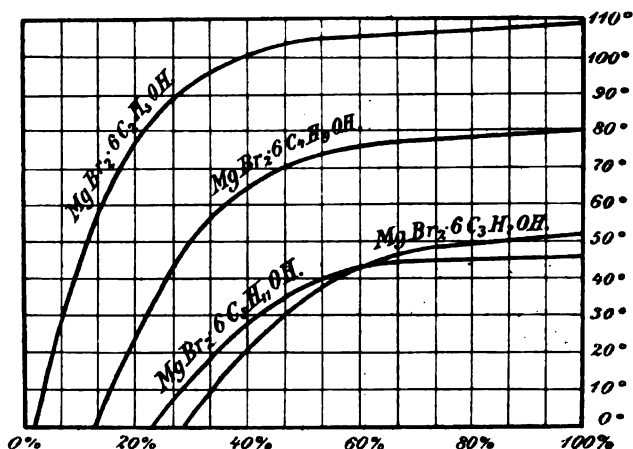


Fig. 3. Löslichkeiten der Kristallalkoholate des Magnesiumbromids in Molekularprozenten ausgedrückt.

in Fig. 3 zu sehen: hier sind die Löslichkeiten in Molekularprozenten ausgedrückt.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die Löslichkeitskurve von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol als typische für die Löslichkeit der Kristallalkoholate in Alkoholen angesehen werden kann: alle anderen Systeme mit höheren Alkoholen geben mit dieser nahe verlaufende Löslichkeitskurven. Die Löslichkeitskurve von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol steht dagegen vereinzelt da, und hat, wie ich in einer der nächsten Abhandlungen zeigen werde, eine große Ähnlichkeit mit der Löslichkeitskurve des Hydrats $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

II. Verbindungen des Magnesiumjodids mit den primären Alkoholen der Fettreihe¹.

Die Kristallalkoholate des Magnesiumjodids bilden sich bei derselben Reaktion wie diejenigen des Magnesiumbromids, bei der Einwirkung wasserfreier Alkohole auf das Diätherat $\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Sie haben alle dieselbe Zusammensetzung, $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{ROH}$, aber eine geringere Kristallisationsfähigkeit, als die entsprechenden Verbindungen des Magnesiumbromids; alle übrigen Eigenschaften sind denen der letzteren sehr nahe. Im ganzen sind die Alkoholate des Magnesiumjodids nicht so beständig und färben sich oft gelb beim Erhitzen oder längerem Stehen. Sie haben folgende Schmelzpunkte.

$\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ schm. bei $> 210^\circ$; $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ schm. bei 190°
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ „ „ 146.5° ; $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ „ „ 108.5°
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ „ „ $65-70^\circ$; $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ „ „ 52°
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6 \text{iso C}_4\text{H}_9\text{OH}$ „ „ $95-100^\circ$; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{iso C}_4\text{H}_9\text{OH}$ „ „ 80°
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6 \text{iso C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ kristallis. nicht; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{iso C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ „ „ 46° .

Wie ein Vergleich mit den gleichnamigen Verbindungen des MgBr_2 zeigt, liegen die Schmelzpunkte der Kristallalkoholate des Magnesiumjodids bedeutend höher; das Methylat erleidet, oberhalb 210° erhitzt, eine Zersetzung. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte entspricht auch hier der Reihenfolge der Schmelzpunkte der Alkohole, und zwar schmelzen die Verbindungen mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome höher, als mit ungerader.

Die Löslichkeitsbestimmungen der Alkoholate in den sie bildenden Alkoholen wurden nur bei zwei Verbindungen vorgenommen

Tabelle 6.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ in		
Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	49.6	6.3	120	66.2	11.8
20	52.6	7.0	140	69.5	13.4
40	55.3	7.8	160	73.2	15.7
60	58.0	8.6	180	77.1	18.2
80	60.6	9.5	200	81.5	23.1
100	63.3	10.5			

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft am 8. März 1905 vorgelegt.

— beim $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, da die übrigen Alkoholate eine wenig ausgesprochene Kristallisationsfähigkeit besitzen. Wegen der leichten Zersetzung wurden diese Versuche immer mit frischen, unmittelbar vor den Versuchen dargestellten Präparaten ausgeführt. Tabelle 5 ist als Resultat von 50, Tabelle 6 von 49 Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 7.
Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	21.9	2.3	120	82.7	28.2
20	33.2	4.0	130	87.2	36.1
40	44.4	6.2	135	90.0	42.8
60	55.3	9.3	140	93.3	53.6
80	65.5	13.5	143	96.0	66.6
100	74.7	19.7	145	98.0	80.3
110	78.8	23.5	146.5	100	100

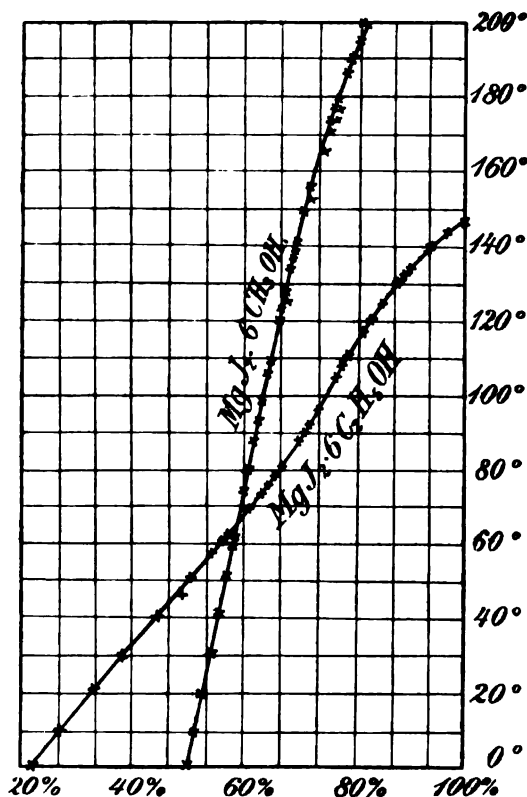


Fig. 4. Löslichkeitskurven der Kristallalkoholate des Magnesiumjodids. Die Zusammensetzung (Abszissen) ist in Gewichtsprozenten der Alkoholate angegeben.

Die Löslichkeitskurven sind im Diagramm der Fig. 4 dargestellt. Sie sind vollkommen den Löslichkeitskurven der Alkoholate des Magnesiumbromids analog und haben den gleichen Verlauf. Dasselbe gilt auch bei den in Molekularprozenten ausgedrückten Kurven.

III. Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit sekundären und tertiären Alkoholen.¹

Von den sekundären und tertiären Alkoholen habe ich die einfachsten Repräsentanten, Dimethyl- und Trimethylkarbinol, gewählt, da erfahrungsgemäß (siehe vorstehende Abhandlungen) die höheren Glieder der Alkohole schlecht kristallisierende Kristallalkoholate geben. Die sich bei der Einwirkung der genannten Alkohole auf die Diätherate bildenden Kristallalkoholate haben die Zusammensetzung: $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; $\text{MgJ}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ und kristallisieren aus den Alkoholen in schönen Kristallen, was zu erwarten war, da Dimethyl- und besonders Trimethylkarbinol durch ihre ausgeprägte Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Die Schmelzpunkte liegen bei folgenden Temperaturen:

$\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ — bei 139° ; $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — bei 80°
 $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ „ 138° ; $\text{MgJ}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — bei 110°
 (unter Zersetzung).

Die Löslichkeit wurde in den Systemen: $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ — $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ untersucht; die experimentellen Daten (35 für das erste, 16 für das zweite und 47 für das dritte System) sind in den folgenden Tabellen vorhanden.

Tabelle 8.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ im Dimethylkarbinol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ in		
Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in $^\circ$	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	40.0	8.5	110	62.5	19.1
20	42.2	9.5	120	67.3	22.3
40	45.0	10.5	130	74.0	28.7
60	48.5	11.7	136	83.6	42.0
80	53.3	13.7	138	90.0	56.2
100	59.0	16.8	139	100	100

¹ Der russischen chem. Gesellschaft am 1. Dezember 1905 vorgetragen.

Tabelle 9.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ im Dimethylkarbinol.

Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ in			Gehalt an $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
10	57.1	11.2	110	76.2	23.2
30	60.0	12.4	120	79.4	26.5
50	63.8	13.8	130	84.8	34.1
70	67.0	16.0	136	91.7	50.6
90	71.2	19.0	138	100	100

Tabelle 10.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ im Trimethylkarbinol.

Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
24.4	0.06	0.005	65	50.5	13.6
25	1.0	0.15	70	62.5	20.4
35	9.5	1.6	75	77.0	32.6
45	19.1	3.5	77.5	85.0	46.7
55	32.2	6.9	79	91.5	62.3
60	40.5	9.5	80	100	100

Die Löslichkeitsdaten für die Kristallalkoholate des Dimethylkarbinols zeigen, daß die Löslichkeitskurven von $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ und $\text{MgJ}_2 \cdot 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ganz ähnlich verlaufen, der Verschiedenheit der Zusammensetzung ihrer kristallinen Phasen ungeachtet. Beide Kurven sind auch gänzlich von den Löslichkeitskurven der primären Alkohole verschieden (vergl. Fig. 5, S. 19).

Das System $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ — Trimethylkarbinol konnte, wegen des hohen Schmelzpunktes des letzteren, vollständig studiert werden vom Schmelzpunkte des Alkohols bis zum Schmelzpunkte der Molekularverbindung. Es ergab sich, daß der Schmelzpunkt des Trimethylkarbinols beim Zusatz von $\text{MgBr}_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ sehr unbedeutend erniedrigt wird, und liegt der eutektische Punkt dieses Systems etwa 0.2° unter dem Schmelzpunkte des Trimethylkarbinols; danach nimmt die Löslichkeit des Kristallalkoholats stark zu, und hat die Löslichkeitskurve einen stetigen Verlauf bis zum Schmelzpunkte des Alkoholats.

Ein Vergleich der hier studierten Löslichkeitskurven mit der charakteristischen Löslichkeitskurve der primären Alkohole¹ ist durch die Fig. 5, wo alle drei Kurven eingezeichnet sind, erleichtert. In

¹ Siehe S. 14.

dieser Figur habe ich die Schmelzpunkte aller Alkoholate als bei einer Temperatur liegend angenommen und dementsprechend die Löslichkeitsdaten umgerechnet, um die Kurven besser vergleichen zu können. Es ergibt sich die interessante Tatsache, daß die Löslichkeitskurven der Kristallalkoholate der primären, sekundären und tertiären Alko-

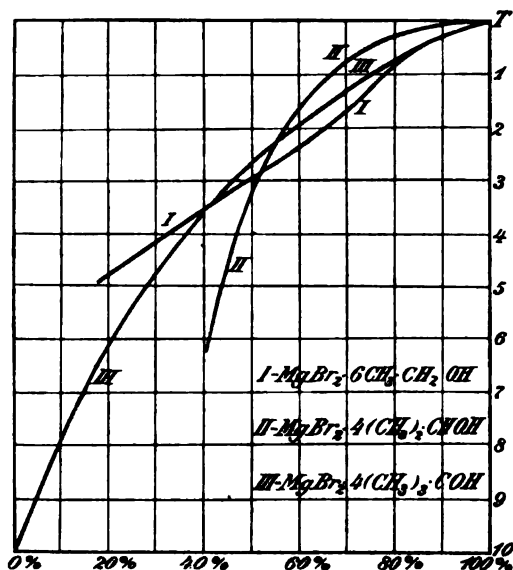


Fig. 5. Löslichkeitskurven der Verbindungen des Magnesiumbromids mit den primären, sekundären und tertiären Alkoholen der Fettreihe. Zum besseren Vergleich sind die Schmelzpunkte der Alkoholate (bei I – 108.5°, bei II – 139° und bei III – 80°) bei einem Punkte liegend angenommen; dasselbe ist für die Schmelzpunkte der Alkohole gemacht. Die Teilungen auf der Temperaturachse sind willkürlich genommen, und entspricht eine Teilung bei Kurve I – 5.6°, bei II – 22.5° und bei III – 22.0°. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten angegeben.

hole in diesen Alkoholen alle einen verschiedenen Verlauf zeigen. Dasselbe gilt auch, wenn man die Löslichkeiten in Molekularprozenten ausdrückt.

IV. Über die Kristallalkoholate des Calciumchlorids¹.

Obwohl die Alkoholate des Calciumchlorids schon vor etwa 80 Jahren von GRAHAM entdeckt waren und jetzt in allen Lehrbüchern Erwähnung finden, sind ihre Eigenschaften, Löslichkeiten,

¹ In der russischen chem. Gesellschaft am 1. Dezember 1905 mitgeteilt.

Schmelzpunkte usw. fast gänzlich unbekannt. Ihre Zusammensetzung sogar war nicht ganz genau festgestellt, denn während frühere Untersuchungen ihnen Formeln mit 4 Molekülen Alkohol zuerteilten (KANE, CHODNEW), gaben spätere solche mit 3 Molekülen (HEINDL, GÖTTIG und andere).

Die leichte Zugänglichkeit dieser Alkoholate erlaubte mir, sie einer Untersuchung zu unterwerfen; ich wollte nachweisen, ob die Regelmäßigkeiten in den Schmelzpunkten und Löslichkeiten, die ich an den Kristallalkoholaten des Brom- und Jodmagnesiums festgestellt hatte¹, auch auf die Alkoholate des Calciumchlorids sich ausdehnen lassen würden.

1. Verbindungen von Calciumchlorid mit dem Methylalkohol.

Für die Bereitung dieser Alkoholate, wie auch aller anderen, ging ich von absolut wasserfreien Calciumchlorid und Methylalkohol aus. Die Reaktion erfolgt unter grosser Wärmeentwicklung; nach dem Erkalten der heissen Lösung ist die ganze Masse ein Brei kleiner Kristalle. Diese Kristalle fand ich nicht homogen, sondern aus zwei Arten bestehend. Weitere Untersuchungen zeigten mir, daß man einheitliche Kristalle bekommen kann, je nachdem die Kristallisation oberhalb oder unterhalb 55° erfolgt: im ersten Falle scheiden sich nur Nadeln, im zweiten — unterhalb 55° — nur Platten aus. Eine Analyse dieser beiden Kristallarten ergab, daß die Platten die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, und die Nadeln die Formel $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ haben. Beide Verbindungen verhalten sich sehr verschieden beim Erhitzen: während sich das Alkoholat $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ schon bei 55° in $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ und methylalkoholische Lösung zersetzt, schmilzt das Kristallalkoholat $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ohne Zersetzung bei 177°.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen im System $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ wurden 81 Beobachtungen ausgeführt, auf Grund deren die folgende Tabelle 10 zusammengestellt ist (s. S. 21).

Fig. 6 (S. 14) gibt das Diagramm dieses Systems. Die Löslichkeitskurve besteht (zwischen 0° und 200°) aus drei Kurven, von denen I und II $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ bzw. $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ als kristallinische Phase haben. Die kristallinische Phase der Kurve III konnte ich nicht feststellen; wahrscheinlich ist es das Alkoholat $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Oberhalb 215° tritt Zersetzung ein.

¹ Siehe vorstehende Abteilungen dieser Abhandlung.

Tabelle 11.

Löslichkeitsbestimmungen im System $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$.

Gehalt an $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ in Gehalt an $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ in
Temp. in ° Gew.-Proz. Mol.-Proz. Temp. in ° Gew.-Proz. Mol.-Proz.

I. Löslichkeit von $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol.

0	33.3	7.2	40	52.0	14.2
10	37.6	8.6	50	57.3	17.2
20	42.2	10.2	55	60.0	18.8
30	47.0	12.0	56	61.3	19.6

II. Löslichkeit von $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol.

55	60.5	19.2	155	81.8	40.9
75	63.1	21.0	165	86.2	49.5
95	66.3	23.5	170	89.5	56.6
115	70.3	26.8	174	93.5	68.5
135	75.2	32.0	177	100	100

III.

Gehalt an CaCl_2 in Gew.-Proz.		Gehalt an CaCl_2 in Gew.-Proz.	
190	55.7	oberhalb 230	59.8
215	57.7	„ „	61.4

Es tritt Zer-
setzung ein.

Die Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ zersetzt sich bei 55° unter Bildung der nächsten Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$: das System hat in diesem Punkte die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 7.27 \text{CH}_3\text{OH}$. Sind keine Spuren des Alkoholats $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ vorhanden, so kann man die Kurve I noch etwas nach rechts verlängern; mir gelang das bis zur Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 7 \text{CH}_3\text{OH}$. Es zersetzt sich also das Kristallalkoholat $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ziemlich weit vom Schmelzpunkte.

Ganz ebenso läßt sich der Schmelzpunkt von $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ nur bei Abwesenheit des nächsten Alkoholats ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$?) erreichen; jedenfalls liegt hier der Zersetzungspunkt nahe vom Schmelzpunkte.

Von den drei Verbindungen mit dem Methylalkohol war bisher nur die Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ bekannt.

Beim Vergleich des Diagramms des Systems $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ mit der von H. BAKHUIS ROOZEBOOM¹ bestimmten Löslichkeitskurve von CaCl_2 in Wasser ist es klar, daß die Kurve der Löslichkeit von $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ der Löslichkeitskurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ent-

¹ *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* 8 (1889), 1—146.

spricht. Die nächste Verbindung ist aber bei Wasser das Dihydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: der Löslichkeitskurve dieses Hydrats entspricht vollkommen meine Kurve II. Merkwürdigerweise liegen auch die

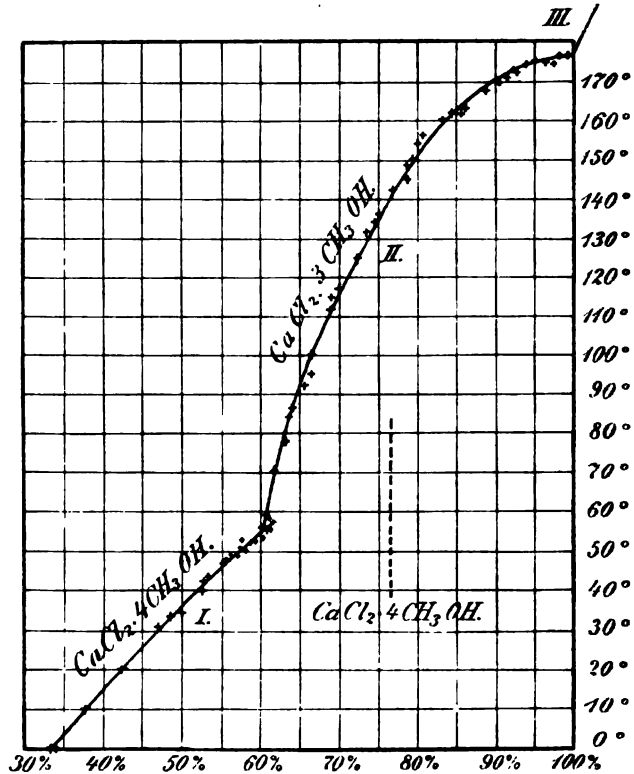


Fig. 6. Zustandsdiagramm des Systems CaCl_2 — CH_3OH . Die Ordinaten stellen die Temperaturen, die Abszissen — die Zusammensetzung, in Gewichtsprozenten $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ausgedrückt, dar.

Schmelzpunkte der Verbindungen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (175.5°) und $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (177°) sehr nahe. Wahrscheinlich wird auch bei niedrigen Temperaturen die Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ existenzfähig sein.

2. Verbindung des Calciumchlorids mit dem Äthylalkohol.

Von den anderen Verbindungen des Calciumchlorids habe ich nur das Äthylat, welches die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hat, eingehend studiert. Seine Löslichkeit von 0 — 97° , wo sein Schmelzpunkt liegt, ist in folgender Tabelle 12 und Fig. 7 (wo die 42 beobachteten Punkte eingetragen sind) dargestellt.

Tabelle 12.

Löslichkeit von $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol.

Gehalt an $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in			Gehalt an $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.
0	34.8	8.9	80	86.8	55.2
20	46.0	13.5	85	89.2	60.8
40	58.7	20.9	90	91.9	67.5
60	73.0	33.7	95	96.2	82.5
70	80.8	44.0	97	100	100

Die hier beobachtete Löslichkeitskurve ist ganz der Kurve von $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol analog.

Ziehen wir nun auch die anderen Kristallalkoholate des Calciumchlorids in Betracht, so sehen wir, daß diese Alkoholate (ich nehme

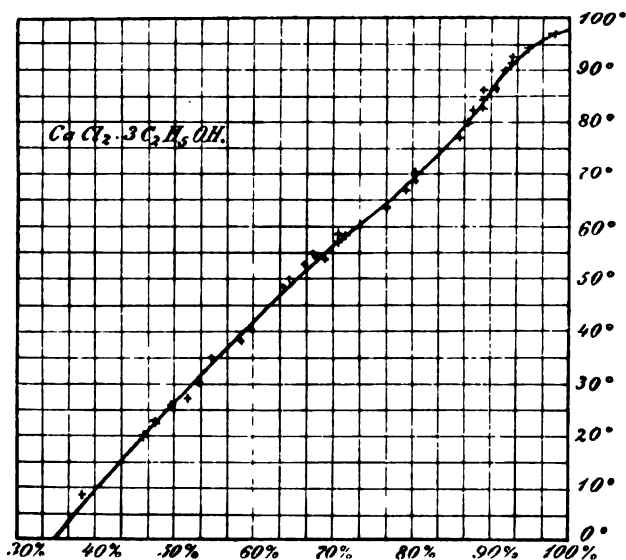


Fig. 7. Löslichkeitskurve von $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten des Alkoholats ausgedrückt.

nur diejenigen, die 3 Moleküle Alkohol enthalten) folgende Schmelzpunkte haben:

$\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ schm. bei 177° ; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$ schm. bei 190°
 $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ „ „ 97° ; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ „ „ 108.5°
 $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ „ „ $87-88^\circ$; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ „ „ 52°
 $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{iso C}_4\text{H}_9\text{OH}$ schm. bei 105° ; $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{iso C}_4\text{H}_9\text{OH}$ „ „ 80°
 (zersetzt sich).

Die Reihenfolge der Schmelzpunkte der Kristallalkoholate des Calciumchlorids ist dieselbe, wie bei den zuerst untersuchten Alkoholaten des Magnesiumbromids: die Alkoholate mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome schmelzen höher, als mit ungerader. Die Tatsache, daß $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{ iso C}_4\text{H}_9\text{OH}$ höher, als die entsprechenden Verbindungen des Magnesiumbromids schmelzen, muß man wohl der besseren Kristallisationsfähigkeit der Calciumchloridalkoholate zuschreiben.

Wie die Schmelztemperaturen, so sind auch die Löslichkeitskurven sehr ähnlich bei den entsprechenden Alkoholaten des Calciumchlorids und Brommagnesiums, obwohl die Zusammensetzung der Alkoholate eine verschiedene ist, und enthalten die ersten doppelt so wenig Moleküle des Alkohols, wie die zweiten. Dieselbe Tatsache läßt sich auch an den Hydraten von CaCl_2 und MgCl_2 erkennen¹: dem Hydrate $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, den Hydraten $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ α und β — die Hydrate $\text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ α und β . Die komplexe Löslichkeitskurve, die ich für das System $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ beobachtete, wird wahrscheinlich für ein System von Salz und Methylalkohol zum ersten Male hier gegeben; so viel ich weiß, hat man auch für Methylalkohol mehrere verschiedene Verbindungen mit einem Salze noch nicht beschrieben.

Zum Schlusse kann ich hier noch der Verbindung des Calciumchlorids mit Dimethylkarbinol erwähnen; die feinen Nadelchen haben die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Mit tertiären Alkoholen gibt CaCl_2 Alkoholate mit 1 Molekül Alkohol; alle diese Verbindungen zersetzen sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen.

¹ Vergl. E. BIRON, Über Chlorostannate, St. Petersburg 1905, S. 125.

St. Petersburg-Sosnowka, Laboratorium für organische Chemie des Polytechnikums, September 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXVIII.

Über Kupfernickellegierungen.

Von

W. GUERTLER und G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

HEYCOCK und NEVILLE¹ fanden, daß ein Zusatz von 4.5 % Nickel den Schmelzpunkt des Kupfers von 1080—1110° erhöht. GAUTIER² suchte den ganzen Verlauf der Schmelzkurve zu bestimmen und fand bei 50 % Nickel einen deutlichen Knick auf der Schmelzkurve, dessen Existenz wir aber nicht bestätigen konnten.

Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation nach GAUTIER sind in Fig. 1 durch liegende Kreuze angegeben.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes der Kupfer-Nickellegierungen wurde wie bei der der Nickel-Siliciumlegierungen³ verfahren. Das benutzte Nickel enthielt 0.47 % Fe, 1.86 % Co und eine Spur Cu und das elektrolytisch gereinigte Kupfer war frei von nachweisbaren Verunreinigungen.

Die Tabelle 1 enthält die Resultate der Untersuchung. Dieselbe ist genau wie Tabelle 3⁴ eingerichtet. Im Diagramm, Fig. 1, sind die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation und die Kristallisationsintervalle eingetragen. Man unterscheidet das Feld der vollständigen Schmelzung, das Feld des Gleichgewichts zwischen Mischkristall und Schmelze und das Feld der unmagnetischen Mischkristalle.

¹ *Philos. Trans.* 189 A (1897), 25.

² *Compt. rend.* 123 (1896), 172.

³ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 94.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 169.

Tabelle 1.

Gehalt an Ni in		Geschwindigkeit der		Temperatur		Temperatur		Kristallisations-		Mittel		Kristallisations- intervall
Atom- %	Gew.- %	Abkühlung α	Erhitzung θ	des Beginns der Kristall- stallisation t_a	des Endes d. Schmelz- ung t_e	des Beginns d. Kristall- stallisation t'_a	des Endes d. Schmelz- ung t'_e	zeit	$t'_a - t_a$	$t'_e - t_e$		
100	100	135 160	135 150	1440 1441	1461 1462	1405 1411	1421 1442	140 140	35 80	40 20	30	0
92.3	91.59	125 125	60 180	1414 1418	1435 1446	1369 1378	1395 1406	125 125	45 35	40 40	40	11
84.5	83.45	125 130	70 50	1395 1395	1425 1419	1345 1350	1380 1374	135 135	50 45	45 45	45	17
64.4	62.5	120 110	180 115	1333 1335	1364 1358	1263 1270	1299 1298	130 130	70 65	65 60	65	40
56.6	54.6	100 120	85 80	1309 1313	1327 1325	1244 1243	1262 1250	130 130	65 70	65 75	70	46
47.7	45.6	120 130	70 100	1281 1279	1285 1297	1216 1209	1220 1217	120 120	65 70	75 80	72	50
40.0	38.1	165 140	120 115	1251 1265	1273 1271	1181 1200	1198 1181	140 140	70 65	75 90	75	54
30.0	28.4	165 180	180 190	1221 1225	1233 1237	1156 1150	1243 1272	130 130	65 75	90 65	70	51
19.9	18.7	100 105	165 150	1180 1182	1200 1198	1125 1122	1130 1128	135 135	55 60	70 70	65	47
7.4	6.9	110 110	120 165	1119 1119	1135 1139	1079 1079	1100 1094	130 130	40 40	35 45	40	24
0	0	110 120	200 200	1077 1076	1093 1094	1062 1061	1078 1074	140 140	15 15	15 20	15	0

Zur Korrektur der Temperaturen wurden die Schmelzpunkte des Kupfers zu 1083° (nach HOLBORN, DAY und WIEN) und des

Zustandsdiagramm.

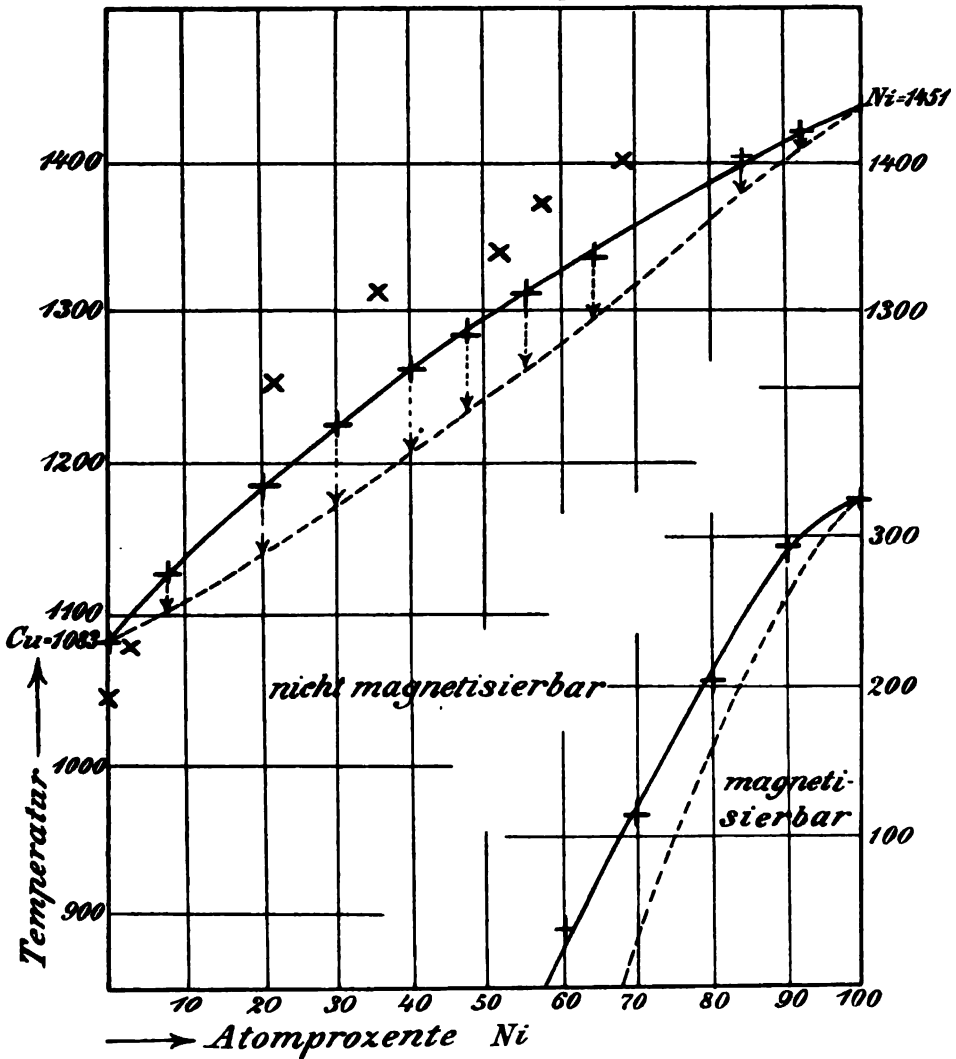


Fig. 1.

Nickels zu 1451° auf Grundlage der Schmelzpunkte des Pt und Pd nach NERNST und v. WARTENBERG¹ angenommen.

¹ Verh. d. deutsch. phys. Ges 8 (1906), 48.

Das Nickel hat bei 320° einen Umwandlungspunkt¹, bei dem dasselbe seine magnetische Permeabilität fast vollständig verliert. Die Temperatur dieser Umwandlung wird durch Kupferzusatz erniedrigt und liegt bei der Legierung mit 60 % Nickel etwa bei 30° . Tabelle 2 gibt die Bestimmungen der Temperaturen dieser Umwandlungspunkte für einige Legierungen, die in erhitztem Zustande auf ihre Magnetisierbarkeit mittels einer empfindlichen Kompaßnadel geprüft wurden.

Tabelle 2.

Gew.-% Ni	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen			Wiederkehr d. Magnetisier- barkeit beim Abkühlen			Mittel- wert
89.1	315	305	306	280	275	280	295
78.6	215	225	215	190	190	190	205
68.2	125	115	117	105	110	105	115
57.9	nicht bestimmbar			etwa 30° (?)			30?

Der Regulus mit 40 % Ni wirkte bei Zimmertemperatur nur noch ganz schwach auf die Kompaßnadel und die Nickelärmeren zeigten keine Wirkung. Die Umwandlungskurve, deren Koordinaten durch die Daten der Tabelle 2 festgelegt sind, trennt das Zustandsfeld der magnetisierbaren und der nichtmagnetisierbaren Mischkristalle. Ihren Verlauf unter Zimmertemperatur zu verfolgen ließe sich mit unseren Mitteln nicht durchführen, weil von 50 % Nickel an der Magnetismus zu schwach ist. Die Kurve, welche den Verlust der Magnetisierbarkeit beschreibt, gibt nur die Temperaturen des Beginnes der Umwandlung bei der Abkühlung. Das Ende dieser Umwandlung kann nach der benutzten qualitativen Methode nicht festgestellt werden. Es ist also nicht möglich, über die Größe des hier vorliegenden Umwandlungsintervalles etwas auszusagen. Durch Abschrecken der Legierungen von einer Temperatur, die etwas oberhalb der magnetischen Umwandlung liegt, konnte dieselbe nicht völlig übersprungen werden, denn nach dem Abschrecken war die Magnetisierbarkeit aller Legierungen nur wenig verringert.

Die Schliffflächen der Reguli von 100—25 % Nickel haben die Farbe des Nickels, während auf den Reguli mit 20 und 10 % Ni die Kupferfarbe erkennbar wird.

Die mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen wurde an zwei Reihen derselben durchgeführt. 1. Nach beendeter

¹ Z. anorg. Chem. 42 (1904), 360.

Kristallisation wurden die Reguli noch um 100° tiefer langsam während 40 Minuten abgekühlt und dann in kaltem Wasser abgeschreckt. 2. Diese Stücke wurden durchschnitten und die eine Hälfte derselben 2 Stunden lang auf 700° erhitzt und langsam abgekühlt. Auf den Schlißflächen der abgeschreckten Reguli sieht man große Polygone¹, deren gegenseitige Grenzen stark geätzt sind. Nach der Mitte des Polygons nimmt die Ätzung ab, das dem Polygon entsprechende Polyeder ist also in seinen zentralen Teilen nickelreicher als in seinen peripheren, was auf allen Schlißen, gleichgültig ob sie schnell oder langsamer gekühlt sind, zu sehen ist. Eine vollständige Homogenität der Mischkristalle wurde auch bei etwa 3 Stunden langer Kühlung im Zustandsfelde der Kristalle nicht erreicht, doch ist ein Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Homogenität jedes einzelnen Konglomerates deutlich zu sehen. Vergleicht man Fig. 4 mit Fig. 3, Fig. 6 mit Fig. 5, so sieht man besonders deutlich auf Fig. 4, wie die dunklen Grenzen der großen Polygone sich verengert haben und daß die Fläche jedes einzelnen Polygons fast homogen geworden ist. Außerdem sieht man auf Fig. 3 und 5, daß jeder große Polyeder in eine Reihe von kleinen Polyedern, die sich wahrscheinlich bei der magnetischen Umwandlung gebildet haben, zerfallen ist. Diese kleineren Polygone innerhalb der größeren treten nur in den Legierungen mit 60 oder mehr Atomprozent Ni auf, bei geringerem Nickelgehalt finden sie sich nicht mehr. Bei längerer Exposition auf 700° sind, wie in Fig. 6, häufig die Grenzen der großen Polygone von denen der kleinen nicht mehr zu unterscheiden. Je kupferreicher die Legierung wird, um so mehr treten an Stelle der Polygone einander parallel geordnete Kristallnadeln auf den Schlißflächen (in Fig. 2) auf. Die Länge der primär gebildeten Polygone beträgt bei 90 % Ni 0.3—1.0 mm, bei 80 % Ni treten neben den größeren Polygonen kleinere von etwa 0.1 mm Durchmesser auf.

Kupfer und Nickel bilden also bei der Kristallisation aus ihren Schmelzen eine lückenlose Reihe von nichtmagnetisierbaren β -Mischkristallen, die sich bei der Abkühlung in eine Reihe magnetisierbaren α -Mischkristalle umwandelt.

¹ Als Ätzmittel bewährte sich Salzsäure, der ein wenig Salpetersäure und einige Tropfen Platinchlorid zugesetzt waren.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXIX.

Über Zink-Thallium und Zink-Eisenlegierungen.

Von

A. v. VEGESACK.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

1. Die Zn-Tl-Legierungen.

Über das chemische Verhalten der beiden Metalle zueinander finden sich in der Literatur nur wenig Angaben.

CARSTANJEN¹ will beobachtet haben, daß gleiche Äquivalente von Thallium und Zink, durch Schmelzen miteinander vereinigt, über dem Siedepunkt des Quecksilbers erstarren. Die Legierung hafte ziemlich fest am Tiegel, woraus zu schließen sei, daß bei ihrer Bildung im Gegensatz zu anderen Thalliumlegierungen keine erhebliche Volumverminderung stattfindet. Sie sei weich wie Thallium, leicht mit dem Messer zu schneiden, in Stangen gegossen knirsche sie beim Biegen.

HEYCOCK und NEVILLE² beobachteten beim Zusammenschmelzen von 39 Atomen Zink und 1 Atom Thallium eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 5.1° , woraus sie nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung die latente Schmelzwärme des Thalliums zu 28.3 kal. berechnen.

Weitere Angaben über Zink-Thalliumlegierungen finden sich in der Literatur nicht, und es erschien daher von Interesse, die Frage, ob Thallium mit Zink chemische Verbindungen eingeht oder nicht, auf dem Wege der thermischen Analyse³ zu entscheiden.

¹ *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 65; *J. B.* 1867, 275.

² *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897), 383; *C. B.* 97 I, 786.

³ TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 803; 45 (1905), 24; 47 (1905), 299.

Was die Versuchsanordnung anbetrifft, so will ich bemerken, daß stets ein gleiches Volum (= 3.57 ccm) der Metalle abgewogen und in Jenenser-Glasröhren im Sandbade mit Hilfe eines Bunsenbrenners zusammengeschmolzen wurden. Als Rührer diente ein Glasstab. Vor Oxydation wurden die Metalle durch Einleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes geschützt. — Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven am Galvanometer abgelesenen Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers reduziert.

Als Ausgangsmaterial dienten reines Zink und reines Thallium, in welchem analytisch keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.

Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 1 und dem Schmelzdiagramm Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Gewichts- prozent Thallium	Temp. der Knicke auf d. Abkühlgs.- Kurven in °C	Temp. des 1. Halte- punktes in °C	Zeitdauer d. Kristalli- sation in Sek.	Temp. des 2. Halte- punktes in °C	Zeitdauer d. Kristalli- sation in Sek.
0	419	—	—	—	—
1	418	416	90	—	—
2.5	—	416	220	—	—
9.09	—	417	200	—	—
20	—	417	190	292	25
30	—	417	180	292	35
40	—	416	165	287	40
50	—	417	155	291	75
70	—	417	110	290	100
90	—	413	30	290	140
95	—	—	—	291	150
96.5	—	—	—	291.5	160
98	295	—	—	291	50
100	302	—	—	—	—
Mittel: 416			Mittel: 290.5		

Etwa 2.5 % Thallium lösen sich in geschmolzenem Zink auf, wodurch der Schmelzpunkt desselben um einige Grade erniedrigt wird; bei weiterem Zusatz von Thallium löst sich dasselbe nicht mehr und bildet infolge seines größeren spez. Gewichtes die untere Schicht, die an den senkrechten Schnitten der Reguli deutlich mit bloßem Auge zu erkennen ist. Bei etwa 95 % Thallium verschwindet die Zinkschicht: bei der Schmelztemperatur des Thalliums

lösen sich etwa 5% Zink in demselben auf. Die Lage der Entmischungskurven konnte wegen des geringen thermischen Effektes der Entmischung nicht bestimmt werden, sie sind durch die Kurvenstriche *Ba* und *DCb* angedeutet. — Auf dem Kurvenast *AB* wird primär Zink ausgeschieden, bis die Schmelze die Zusammensetzung

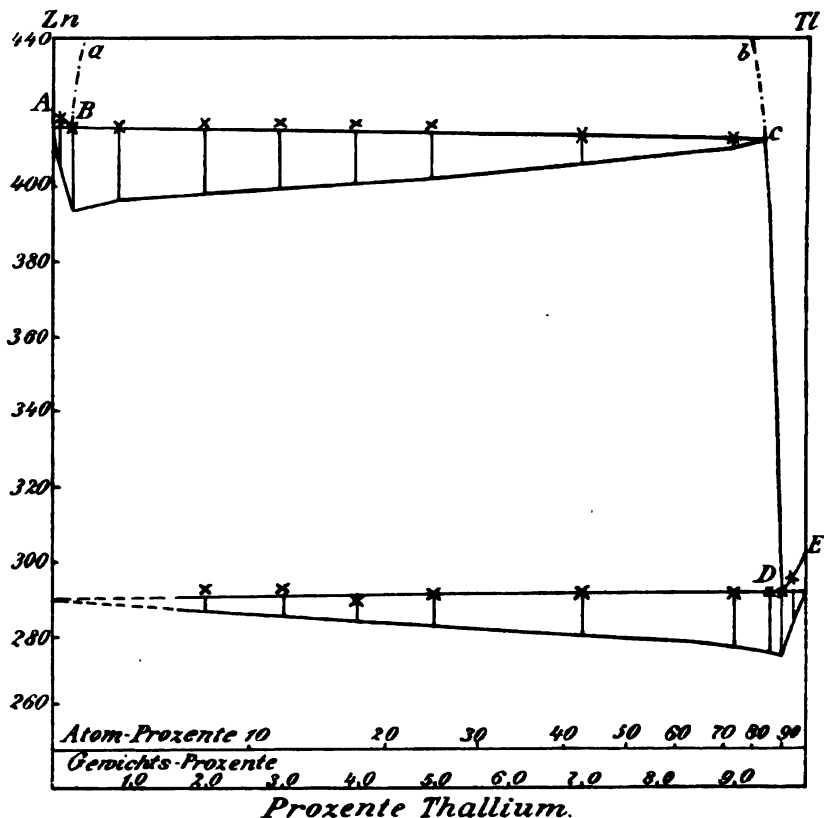


Fig. 1.

des Punktes *B*, also die der oberen Schicht angenommen hat. Es finden sich daher auf allen Abkühlungskurven der Legierungen von 0—95% Thallium, Haltepunkte bei der Temperatur 416°; die Zeitdauer der Kristallisation bei dieser Temperatur nimmt kontinuierlich ab, bis sie in dem Punkte *C* gleich Null wird. Fällt die Temperatur unter die dieses Haltepunktes, so wird wiederum primär etwas Zink ausgeschieden, bis die Konzentration des Eutektikums *D*, die sich von *C* nur wenig unterscheidet, erreicht ist. Die Haltepunkte, die diesem Eutektikum entsprechen, müssen in allen Konzentrationen

zu finden sein, was für das Nichtvorhandensein einer chemischen Verbindung charakteristisch ist. Wie aus der Tabelle und dem Diagramm ersichtlich, wurde dieser Haltepunkt bei einem Gehalt von 10 % Thallium und weniger auf den Abkühlungskurven nicht mehr beobachtet, was sich dadurch erklärt, daß die Lötstelle des Thermoelementes sich nicht in der Thalliumschicht befand. Extrapoliert man jedoch aus den beobachteten Werten für die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur 290,5°, so wird diese Zeitdauer erst bei dem reinen Zink gleich Null, was der theoretischen Forderung entspricht.

Bei den Konzentrationen, die zwischen 95 und 100 % Thallium liegen, muß primär Thallium auf dem Kurvenast *ED* ausgeschieden werden. Auf der Abkühlungskurve einer Legierung von 98 % *Tl* + 2 % *Zn* wurde auch der Beginn der Kristallisation bei 295° und der Haltepunkt der eutektischen Kristallisation bei 291° beobachtet.

Die mikroskopische Untersuchung der Längsschnitte der Reguli zeigte bei den Reguli von 2,5—95 % Thallium in der Thalliumschicht deutlich vereinzelte *Zn*-Kristalle, während in der *Zn*-Schicht in den Zwischenräumen zwischen den *Zn*-Kristallen auch etwas durch Oxydation rasch an der Luft bunt anlaufendes Thallium zu erkennen war. Solches war auch in einer Legierung mit nur 1 % Thallium zu bemerken, und ebenso waren in einer Legierung mit 2 % Zink vereinzelte Zinkkristalle zu sehen; es ist daher anzunehmen, daß die Fähigkeit dieser beiden Metalle miteinander, Mischkristalle zu bilden, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls nur sehr gering ist, und die angeführten Konzentrationsgrenzen nicht überschreitet.

Bei der Ausarbeitung des vorstehenden Schmelzdiagramms von Zink-Thallium war anfangs ein eiserner Rührer benutzt worden, in der Annahme, daß sich das Eisen bei den relativ niedrigen Schmelztemperaturen dieser beiden Metalle nicht mit ihnen legieren würde. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Reguli wurde jedoch in der *Zn*-Schicht das Auftreten einer neuen Kristallart beobachtet. Anfangs wurde vermutet, daß es sich hier vielleicht um eine sich langsam bildende Zink-Thalliumverbindung handelte, wie sie von Professor TAMMANN für Antimon-Aluminium¹ nachgewiesen wurde. Es wurde daher der Versuch unternommen,

¹ *Z. anorg. Chem.* 48, 53.

Z. anorg. Chem. Bd. 52.

ein Gemisch von gleichen Teilen Zink und Thallium durch mehrere Stunden auf einer Temperatur von 800° zu halten. Die erwähnte Kristallart hatte bedeutend zugenommen, eine Entmischung in zwei Schichten hatte nicht mehr stattgefunden, gleichzeitig war jedoch zu bemerken, daß der eiserne Rührer sich zum Teil in der Schmelze aufgelöst hatte. Die Wiederholung des Versuches mit einem Glasrührer ergab normale Schichtenbildung und war die erwähnte Kristallart auf dem Schliff vollständig verschwunden.

Wahrscheinlich sind die Angaben von CARSTANJEN über die eigentümliche Zink-Thalliumlegierung von 1 Äq. Zn und 1 Äq. Th, die einerseits weich wie Thallium, andererseits in Stangen gegossen beim Biegen knirschen soll, darauf zurückzuführen, daß CARSTANJEN entweder mit verunreinigten Metallen gearbeitet, oder das Zusammenschmelzen in einem eisernen Tiegel ausgeführt hat, woraus sich auch das feste Haften der Legierung an den Wänden des Tiegels erklären ließe. Die sich primär ausscheidende Zink-Eisenlegierung durchsetzt die ganze Schmelze wie ein feines Gitterwerk, und verhindert so, wenn in genügender Menge vorhanden, eine Entmischung derselben.

2 Die Zink-Eisenlegierungen.

Schon BERTHIE¹ hat auf eine Zn-Fe-Legierung aufmerksam gemacht, die sich am Boden eines eisernen Kessels gebildet hatte, in welchem Zink geschmolzen wurde. Die von ihm ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung 99.76 % Zn, 5 % Fe und 0.97 % Graphit. ELSNER² untersuchte eine ähnliche Legierung, die sich unter denselben Bedingungen in einer oberschlesischen Zinkhütte am Boden eines gußeisernen Kessels gebildet hatte, von dem sie sich leicht abblättern liefs. Sie war spröde, von zinnweißer Farbe, von der Härte des Kalkspaths und hatte das spez. Gewicht 6.7 und die Zusammensetzung: 0.75 % Kohle, 6.24 % Fe und 93.01 % Zn. Ferner haben CRACE GALVEST und RICHARD JOHNSON³ eine Zink-Eisenlegierung beschrieben, die sich am Boden eines Zink-Zinnbades gebildet hatte, in welchem Eisen galvanisiert wurde. Die Analyse der harten Legierung von homogener Struktur ergab die Zu-

¹ *Pogg. Ann.* 52 (1841), 340; *Ann. des Min.* [3] 17 (1840), 652.

² *Journ. prakt. Chem.* 12 (1837), 308.

³ *Phil. Mag.* [4] 10, 55. 240; *Ann. chim. phys.* [3] 45, 457; *Dingl. Polyt. Journ.* 138, 232; *J. B.* 55, 326.

sammensetzung 6.05 % Fe, 93.94 % Zn, sie wurde von ihnen als Verbindung von der Formel FeZn_{11} angesprochen.

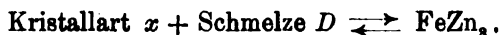
SPRING¹ hat eine Zink-Eisenlegierung erhalten, indem er zwei gut abgeschliffene Zylinder aus Zink und Eisen aufeinanderstellte und mehrere Stunden auf 400° erhitze. Die beiden Zylinder waren fest miteinander verklebt.

So ist die Bildung von Zink-Eisenlegierungen schon mehrfach beobachtet worden, ob aber Zink und Eisen Verbindungen bilden und welche Zusammensetzung diese Verbindungen haben, ist bisher nicht festgestellt.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie bei der Untersuchung der Zink-Thalliumlegierungen, und es erwies sich als zweckmäßig, die Schmelzung in Porzellanröhren vorzunehmen. Sehr störend war die hohe Dampfspannung des Zinks: eine Legierung mit 11 % Fe siedet bei etwa 865°, eine solche mit 22 % Fe bei etwa 915°.

Um in dem Konzentrationsbereich von 11—24 % Eisen noch zuverlässige Daten zu erhalten, mußte vorsichtig und langsam auf ca. 825° erhitzt werden und dann die Schmelze bei dieser Temperatur etwa $\frac{3}{4}$ Stunde lang gehalten werden. Zuletzt wurde noch bis nahe zur Siedetemperatur erhitzt. Die so erhaltene Reguli enthielten kein freies Eisen mehr und betrug der Verlust an wegdestilliertem Zink höchstens 5 % des Zinkgehaltes. Die dadurch hervorgerufene Konzentrationsverschiebung wurde in Rechnung gezogen. Daß der Gewichtsverlust beim Zurückwägen der Reguli nur auf Kosten des Zn-Destillates zu setzen ist, wurde durch die Ausführung einiger Analysen bestätigt.

Aus den in Tabelle 2, S. 36 zusammengestellten Daten ist in Fig. 2, S. 37 das Zustandsdiagramm der Zink-Eisenlegierungen entworfen worden. In dem Konzentrationsbereich von 11—24 % Fe scheidet sich auf dem Kurvenast ED primär die Kristallart x aus der Schmelze ab. Aus x und der Schmelze bildet sich bei Wärmezuziehung bei 777° die Verbindung FeZn_3 :



Die Formel FeZn_3 folgt aus der Tatsache, daß die maximale Zeitdauer der Kristallisation bei einer Konzentration von 22.0 % Fe

¹ Bull. Acad. Roy. Belg. Bruxelles [3] 28 (1897), 23; Zeitschr. phys. Chem. 15 (1897), 65; C. B. 97 II, 881.

Tabelle 2.

Gewichte- procente Eisen	Temp. des Beginns der Kristallisat. in ° C	Temp. des 1. Halte- punkts in ° C	Zeitdauer d. Kristallisat. in Sek.	Temp. des 2. Halte- punkts in ° C	Zeitdauer d. Kristallisat. in Sek.	Temp. des 3. Halte- punkts in ° C	Zeitdauer d. Kristallisat. in Sek.
Reines Zn Smp. 419°; Zeitdauer der Kristallisation 280 Sekunden							
0.25	—	422	60				
0.51	—		160				
1.52	—		260				
2.5	642		220				
3.1	651		185				
5	709		110				
7.5	748				45		
10	770				60		
11	776				110		
12	817			662	145		
18.8	—				180		25
18.02					105		55
19.1					25		90
20.4					15	777	100
21.5				—	—		120
23.02				—	—		140
							120

beobachtet wurde; der Formel FeZn_3 entspricht die Zusammensetzung 22.2 % Fe.

Auf dem Kurvenast DC scheidet sich primär die Verbindung FeZn_3 aus, die bei der Temperatur der Horizontalen cv ($t = 662^\circ$) mit der Schmelze die Verbindung FeZn_7 bildet:



Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist durch den Punkt v mit 11.0 % Fe gegeben, bei welchem das Maximum der Zeitdauer der Kristallisation gefunden wurde. Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel FeZn_7 mit 10.89 % Fe.

Wenn die Verbindungen FeZn_3 und FeZn_7 miteinander keine Mischkristalle bilden, so muß die Zeitdauer der Kristallisation bei 662° im Punkte v gleich Null werden; nun wurde auf der Abkühlungskurve einer Legierung mit 20.4 % Fe bei 662° kein Haltepunkt gefunden, doch zeigte die mikroskopische Untersuchung der Legierung mit 21.5 % Fe noch die Gegenwart der Kristalle der Verbindung FeZn_7 in diesem Regulus. Die Mischbarkeit der beiden Verbindungen im kristallisierten Zustande scheint jeden-

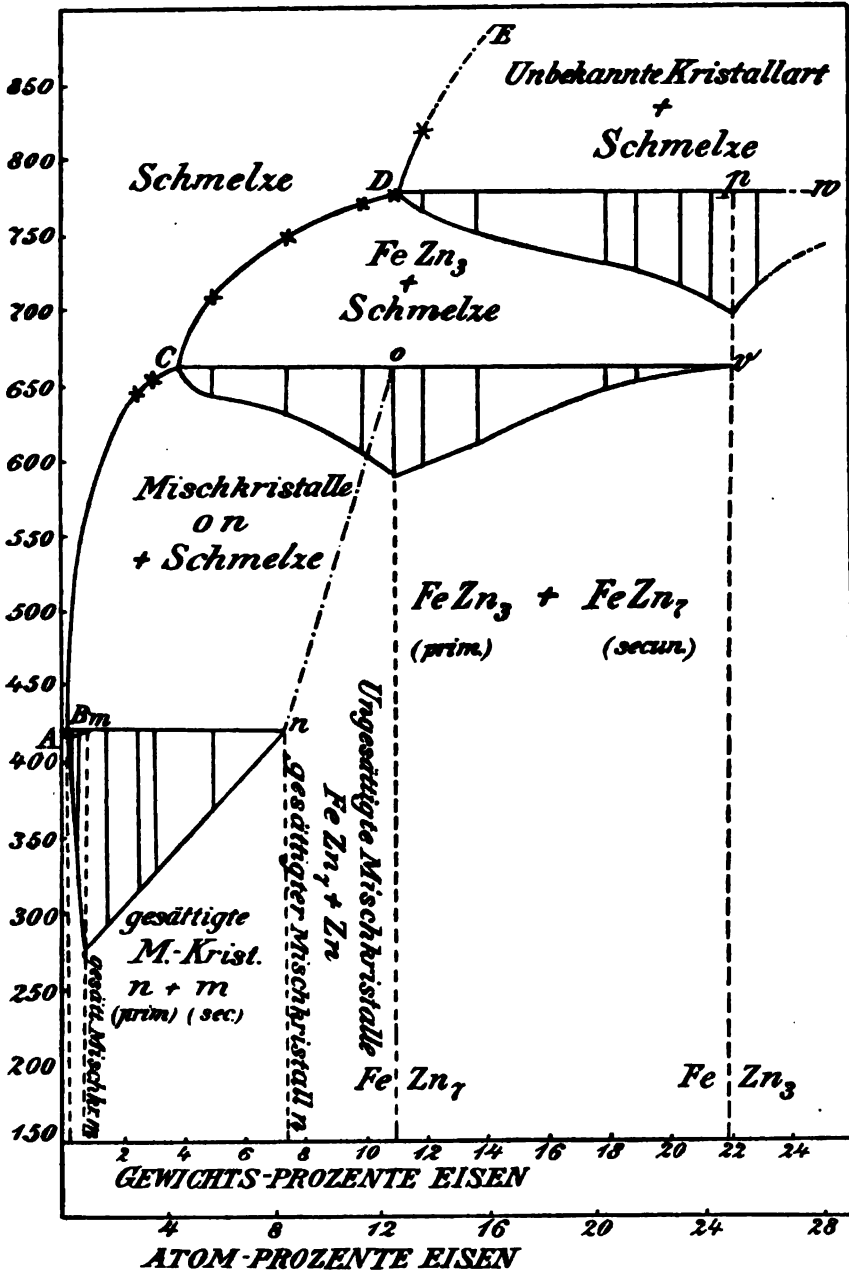


Fig. 2.

falls nur sehr gering zu sein. Bei den Temperaturen der beiden Haltepunkte (662 und 777°) traten regelmäßig geringfügige Unterkühlungen ein, die auch durch Impfungen nicht ganz beseitigt werden konnten.

Die in dem Bereich von *C* bis *o* sekundär gebildeten und die auf dem Kurvenast *CB* primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung FeZn_7 reagieren anfangs mit der Schmelze unter Bildung einer Reihe von Mischkristallen, deren Konzentration sich mit der Temperatur auf der Linie *on* ändert. Das Endglied dieser Reihe von Mischkristallen ist der Mischkristall *n* mit 7.3 % Fe^1 .

Bei 422° reagiert der gesättigte Mischkristall *n* mit der Schmelze nach folgender Gleichung:



Die Zusammensetzung des zinkreicheren Mischkristalls *m* wird durch Bestimmung des Maximums der Zeitdauer seiner Kristallisation bei einer Konzentration von etwa 0.7 % Fe gefunden.

Von *m* bis *B* bilden sich in einem Temperaturintervall, das 8° nicht übersteigt, Mischkristalle, deren Konzentration durch die Linie *Am* gegeben ist.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlussfolgerungen.

So waren auf den Schliften der Legierungen von 22—11 % Fe , die mit verdünnter Kupfersulfatlösung² geätzt wurden, deutlich die beiden Strukturelemente FeZn_7 und FeZn_8 zu entdecken, wobei die Menge der letzteren Verbindung mit dem Eisengehalt der Legierung zunahm.

Die in Fig. 4 und 5 auf der Tafel II wiedergegebenen Photogramme sind von Schliften mit 13.8 und 18.02 % Fe aufgenommen worden. Man sieht auf denselben die beiden Verbindungen FeZn_7 und FeZn_8 , letztere ist durch das Kupfer dunkel gefärbt. In dem Be-

¹ Die Zusammensetzung dieses Mischkristalles entspricht annähernd der kristallisierten Legierung, die von BERTHE und ELSENZ beschrieben und von GRACE CALVERT und JOHNSON als die Verbindung FeZn_{11} angesprochen wurde.

² Nach dem Ätzen wurden die Schlifflöcher noch mit weichem Leder poliert, wodurch das wenige Kupfer, das sich auf der Verbindung FeZn_7 ausgeschieden hatte, leicht entfernt wurde, während es auf den Kristallen der Verbindung FeZn_8 zurückblieb. Auf den so präparierten Schlifflöchern trat die Struktur besonders deutlich hervor.

reich von 11—7.3 % Fe erscheinen in bester Übereinstimmung mit dem Diagramm die Schlißflächen der Legierungen ganz homogen bis auf zahlreiche Löcher, einerlei, in welcher Weise geätzt wurde. Selbst die Konturen der Kristalle konnten nicht einmal zum Vorschein gebracht werden. Von 7.3—0.7 % Fe müssen zwei Strukturelemente erwartet werden, was durch die mikroskopische Untersuchung auch bestätigt wurde. In Fig. 2 und 3 auf der Tafel sieht man die Mischkristalle *m* und *n*, letzterer ist von der Säure weniger angegriffen und daher heller gefärbt.

Von reinem Zink bis 0.7 % Fe dürfte im Idealfall auf den Schlißflächen der entsprechenden Legierungen nur ein Strukturelement zu sehen sein. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch eine Legierung mit nur 0.25 % Eisengehalt stets geringe Mengen des Mischkristalls *n* enthielt, die Kristallisation hatte sich eben nicht so vollzogen, daß in jedem Moment Gleichgewicht zwischen den Kristallen *n* und der Schmelze bestanden hatte; aus diesem Grunde ist auch die Bestimmung der Konzentration des gesättigten Mischkristalls *m* nur eine angenäherte. Dementsprechend sind in Fig. 1 auf der Tafel II auf dem Schliße einer Legierung von 0.51 % Fe und 99.49 % Zn, der mit Salzsäuredämpfen schwach geätzt wurde, deutlich innerhalb der großen Polygone der Mischkristalle aus der Reihe *A m* einige wenige primär ausgeschiedene Mischkristalle *n* zu erkennen. Auch wurde hier Saigerung der Mischkristalle *n* beobachtet.

Der Mischkristall *m* ist nur wenig härter als reines Zink, der Mischkristall *n* dagegen sehr hart und spröde. Die Gruppe der Legierungen von 0.7—11 % Fe wurde mit zunehmendem Eisengehalt zwar härter aber auch spröder und brüchiger; von ca. 5 % Fe an war der Regulus von vielen großen Poren durchsetzt, deren Anzahl zunahm, je höher die Temperatur gesteigert worden war. Von ca. 5 % bis etwa 16 % Fe waren die erkalteten Schmelzröhren regelmäßig gesprengt; am auffallendsten war diese Erscheinung bei den Legierungen, die nahe die Zusammensetzung der Verbindung FeZn, hatten. — Es wurde eine polymorphe Umwandlung in festem Zustande vermutet und deshalb Abkühlungskurven bis auf 150° herunter verfolgt; es zeigten sich jedoch keine weiteren thermischen Erscheinungen, und auch durch die mikroskopische Untersuchung konnte eine solche nicht nachgewiesen werden. Man könnte daher vielleicht annehmen, daß die Verbindung FeZn, unter Dilatation kristallisiert oder einen Umwandlungspunkt mit sehr geringem Wärmeeffekt besitzt.

Die Verbindung FeZn_3 war ebenfalls porös, nur waren ihre Poren bedeutend kleiner als bei der Verbindung FeZn_7 , auch die Farbe war etwas grauer und ihr Bruch muschelrig. Die Sprödigkeit war ebenfalls sehr groß, so daß selbst porenfreie Stücke sich leicht zu einem feinen Pulver zermahlen ließen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1906.

Untersuchungen über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares.

Von

RICHARD LORENZ und W. RUCKSTUHL.

Mit 1 Figur im Text.

Eine vorläufige Mitteilung über die Bestimmung von Überführungszahlen in Gemischen von geschmolzenen Salzen ist schon von R. LORENZ und G. FAUSTI¹ gemacht worden. Diese untersuchten Gemische von Bleichlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid und es gelang zum erstenmal, den Nachweis von Tatsachen zu erbringen, welche im Sinne der Existenz von komplexen Ionen im Schmelzflusse gedeutet werden können. Um zur quantitativen Bestimmung dieser Verhältnisse zu gelangen, war es erforderlich, die Untersuchungsmethode zu verfeinern.

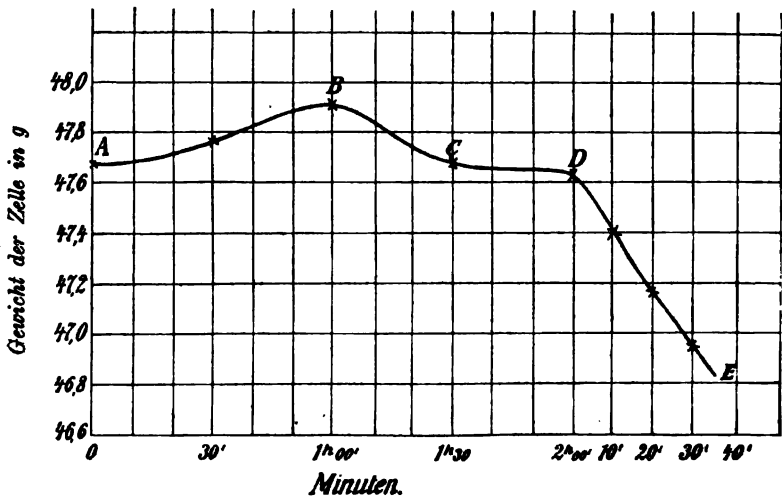
Methode und Fehlerquellen.

Bei den folgenden Versuchen dienten Tonzellen als Diaphragmen, um die Schmelze an den Elektroden von der übrigen Schmelze, die als Mittelraum diente, abzutrennen, so daß das Gewicht der Elektrolyte vor und nach der Elektrolyse ermittelt werden konnte. Die Diaphragmen befanden sich in einem Porzellanbecher, der in einem elektrisch geheizten Thermostaten für höhere Temperaturen stand. Als Elektrolyt dienten Gemische von Bleichlorid und Kaliumchlorid. Um über die Natur dieser Gemische orientiert zu sein, war an diesen von R. LORENZ und W. RUCKSTUHL das Schmelzdiagramm² aufgenommen worden. Zur Temperaturmessung diente das Heräus-Thermoelement. Als Elektroden dienten reine Kohlenstäbe.

¹ *Z. f. Elektroch.* 10 (1904), 630.

² *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 71.

Es ergeben sich einige Fehlerquellen. Beim Herausziehen der Zellen aus den flüssigen Schmelzen bleibt stets eine gewisse Menge an der Außenwand haften. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu vermeiden, werden die Zellen vor dem Gebrauch an der Außenseite durch Reiben auf einer Tonplatte fein poliert. Man setzt sie dann beim Herausnehmen aus der Schmelze ein paarmal in schiefer Stellung mit der Bodenkante auf eine Schieferplatte auf. Hierbei vereinigt sich die an den glatten Wänden leicht abfließende Schmelze am Boden zu einem Tropfen, der entfernt werden kann. Die Ober-



fläche der Zelle überzieht sich dabei mit einer feinen Glasur aus erstarrter Schmelze, die mitgewogen wird, und genügend konstant im Gewicht ist. Hingegen wird das Gewicht der Zellen verändert durch Imprägnation der porösen Wände mit dem geschmolzenen Elektrolyten. Diese Imprägnation vergrößert das Gewicht der Zelle. Des Weiteren verdampft der Elektrolyt während der Dauer der Elektrolyse etwas. Die Verdampfung verkleinert das Gewicht der Zelle mit Inhalt. Diese beiden Vorgänge wirken also einander entgegen. Sie unterscheiden sich aber dadurch, daß die Imprägnation ein Maximum erreicht, wenn die Wandungen erfüllt sind, während der Verlust durch Verdampfung so lange andauert, als der Versuch im Gange ist. Fig. 1 gibt ein anschauliches Bild von diesen Verhältnissen. Eine, wie oben beschrieben, vorbereitete Tonzelle wurde in den Porzellanbecher eingesetzt und beide bis zur gleichen Höhe mit Schmelze gefüllt. Nach 10 Minuten langer Erhitzung wurde

die Zelle herausgenommen, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Der Versuch wurde darauf in gleicher Weise mehrmals mit der gleichen Zelle wiederholt. Die Resultate sind aus der Figur zu ersehen. Das Gewicht der Zelle nimmt zuerst langsam zu, erreicht ein Maximum, bleibt dann einige Zeit konstant, um dann sehr rasch abzufallen. Auf dem ansteigenden Aste *AB* ist die Imprägnation gröfser, als die Verdampfung, auf dem Stück *CD* halten sich diese beiden Fehlerquellen in gegenseitiger Kompensation und auf dem Stücke *DE* wirkt nur noch die Verdampfung. Eine derartige Fehlerkurve bezieht sich aber lediglich auf eine Schmelze von konstanter Zusammensetzung. Im Gegensatz hierzu wird bei der Elektrolyse die Zusammensetzung der Schmelze in den Zellen verändert. Man kann deshalb diese Kurve nicht in der Weise verwenden, dafs man die Überführungsversuche ausführt, wenn die Zellen in dem Stadium *CD*, der Konstanz, sich befinden, weil die Zeit desselben nicht bekannt ist, wenn der Zellinhalt wechselt. Die folgenden Versuche wurden daher in der Weise ausgeführt, dafs im Gegenteil dafür gesorgt wurde, dafs die Zellen sich schon vor der Elektrolyse in dem Stadium befinden, welches durch die Linie *DE* (Fig. 1) angedeutet ist. Zu diesem Zwecke werden sie so lange durch Erhitzen mit dem Elektrolyten vorbehandelt, bis der Punkt *D* erreicht ist, dann erst wird mit der Elektrolyse begonnen. Durch einen besonderen Versuch ohne Elektrolyse wird der Verdampfungsverlust während der Zeitdauer der Elektrolyse bestimmt. Besondere Versuche zeigten, dafs er für Schmelzen nicht allzu verschiedener Zusammensetzung von dieser genügend unabhängig ist. Ähnlich den Zellen, liefern auch die als Elektroden dienenden Kohlenstäbe eine Fehlerquelle durch Imprägnation. Derselbe mufs ebenfalls ermittelt und in Rechnung gezogen werden. Gewöhnliche Lichtbogenkohlen von 4 mm Durchmesser zeigten bei einer Versuchsdauer von 20 Minuten und einer Eintauchtiefe von 30 mm durchschnittlich eine Gewichtszunahme von 0.3 bis 0.4 g bei einer bestimmten Schmelze. Letztere mufs zum Gewicht der Zelle addiert werden. Elektroden von der International Acheson Graphite Co. Niagara-Falls N. Y. U. S. A. ergaben im Durchschnitt bei 3 mm Durchmesser unter sonst gleichen Verhältnissen nur eine Zunahme von 0.1 g. Alle Elektrolyte von verschiedenen Mischungsverhältnissen müssen vorher zusammengeschmolzen werden. Die Schmelzen werden erstarren gelassen, fein pulverisiert, aus dem Pulver eine Durchschnittsprobe entnommen und analysiert. Erst die so vorbereiteten Schmelzen

dienen als Ausgangsmaterial zu den Überführungsversuchen. Bei allen folgenden Versuchen war die Konstanz des Mittelraumes in seiner Zusammensetzung vor und nach der Elektrolyse festgestellt. Dieselbe war auf $\pm 0.05\%$ Pb genau. Die durch Elektrolyse abgeschiedenen Bleireguli standen in Übereinstimmung mit den Angaben des Kupfercoulometers. Die Stromausbeute betrug infolge der Trennung des Anoden und Kathodenraumes und der Tatsache, daß Kaliumchlorid die Bleinebelbildung im Bleichlorid zurückdrängt,¹ bei den vorliegenden Versuchen im Mittel 99.98% . Bei der Berechnung der Versuche konnten also die theoretisch abgeschiedenen Mengen herangezogen werden, wie dies HITTORF bei seinen Versuchen getan hat.

Resultate.

Ein einziger derartiger Versuch sei ausführlich angeführt: Der Versuch wurde ausgeführt mit dem äquimolekularen Gemenge von $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$. Dieses erfordert 78.89% PbCl_2 , die angewandte Mischung enthielt gemäß der Analyse 78.89% PbCl_2 . Dauer der Elektrolyse 20 Minuten. Stromstärke 1 Ampere. Temperatur $415 \pm 2^\circ$. Die Imprägnation erforderte 2 Stunden. Die Verdampfung ergab sich für 20 Minuten bei ruhendem Elektrolyten zu 0.4519 g. Die in zwei gleichzeitig eingeschalteten Kupfercoulometern ausgeschiedenen Mengen Kupfer betrugen 0.3995 und 0.3996 g Mittel = 0.39955 g. Dieser Menge Kupfer sind äquivalent: 1.2998 g Pb, 0.4919 g K und 0.4454 g Cl_2 . Die ausgeschiedene Menge Blei betrug 1.2974 g. Dies ergibt im Vergleich zum theoretischen Wert eine Stromausbeute von 99.83% . Gewicht des kathodischen Elektrolyten einschliesslich Imprägnation und Zelle vor der Elektrolyse: 46.4616 g, nicht imprägnierte Zelle leer: 16.6687 g. Die Differenz dieser beiden im Betrage von 29.7929 g ergibt das Gewicht der Schmelze + Imprägnation im Kathodenraum vor der Elektrolyse. Das Gewicht des kathodischen Elektrolyten einschliesslich Imprägnation, Zelle und Bleiregulus wurde zu 45.8325 g gefunden. Davon ab das Gewicht der leeren nicht imprägnierten Zelle ergibt 29.1638 g. Hierzu das Gewicht der durch die Kohle absorbierten Schmelze im Betrage von 0.0389 g addiert und gleichzeitig der Bleiregulus im Betrage von 1.2974 g subtrahiert, ergibt 27.9053 g als Gewicht der Schmelze +

¹ Siehe hierüber R. LORENZ, „Elektrolyse geschmolzener Salze“, Halle a/S. (1905), Bd. 2, S. 100—122.

Imprägnation im Kathodenraum nach der Elektrolyse. Die Analysen der Schmelzen ergaben: vor der Elektrolyse: 17.5062 g Pb durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten, 8.9780 g Cl₂ durch Titration. Hieraus berechnet sich 3.2899 g K. Nach der Elektrolyse wurden gefunden 15.9091 g Pb, 8.5524 g Cl₂. Daraus berechnet sich 3.4310 g K. Die Verdampfung beträgt, wie oben bemerkt, 0.4519 g. Der korrigierte Wert der Schmelze nach der Elektrolyse wird gefunden, indem man diese Zahl zu dem Gewichte der Schmelze hinzufügt. Dies ergibt 28.3572 g. In dieser Menge Schmelze sind nach den soeben angeführten Analysen aber enthalten: 16.1660 g Pb, 3.4866 g K und 8.6960 g Cl₂.

Diese so korrigierten Werte sind unter Versuchs-Nr. 3 in der unten stehenden Tabelle aufgenommen (siehe S. 47). Ein zweiter Versuch (in der Tabelle mit Nr. 4 bezeichnet) wurde mit demselben Gemisch unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt. Die beiden Versuche stimmen weitgehend überein. Wenn man die Resultate dieser Versuche (3 und 4) betrachtet, so erkennt man darin eine unverkennbare Analogie mit dem von HITTORF gefundenen klassischen Beispiel der Elektrolyse des Silbercyankaliums. Unter der Annahme, daß das gesamte ausgeschiedene Blei primär abgeschieden sei und demgemäß diesem Metalle die Rolle des Kations zufiele, läßt sich aus den mitgeteilten Daten eine Überführungszahl für diesen Stoff nicht berechnen. Der Verlust der Kathode an Blei ist bei den Versuchen größer, als die an derselben ausgeschiedene Menge. Nach HITTORF deutet dies darauf hin, daß gleichzeitig mit der Abscheidung des Bleis eine Auswanderung aus dem Kathodenraum stattfindet. Hingegen erscheint das Kalium in beiden Versuchen im Kathodenraum vermehrt und zwar auch dann noch, wenn man annimmt, es sei primär ausgeschieden, habe dann sekundär das Blei reduziert und wenn man demgemäß die Menge an Kalium, welche eigentlich durch Abscheidung aus dem Kathodenraume verschwunden sein müßte, von der vorhandenen Menge in Abzug bringt. Dies deutet nach HITTORF auf eine Einwanderung von Kalium während der Elektrolyse hin. Berechnet man nach diesen Prinzipien aus den beiden Versuchen die Überführungszahl für das Kalium, so ergibt sich für den ersten Versuch (Nr. 3) 0.40. Für den zweiten (Nr. 4) 0.43. Das Mittel ist 0.415. Aus der Tatsache, daß der Bleiverlust größer ist, als die ausgeschiedene Menge, läßt sich mit Sicherheit qualitativ auf die Existenz eines komplexen Bleions im Schmelzflusse schließen; ein Schluss, der die Angaben

von LORENZ und FAUSTI bestätigt. In quantitativer Beziehung scheint uns jedoch diese Berechnung nicht einwandfrei zu sein. Sie hat zur Voraussetzung, daß das ganze vorhandene Blei sich in dem komplexen Ion befände. Ist dies aber der Fall, dann müßte in diesem Schmelzflusse von der Zusammensetzung 1 Mol PbCl_2 + 1 Mol KCl eine Verbindung: $\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ existieren und dieselbe müßte in die Ionen: $(\text{PbCl}_2)^+$ und K^- dissoziiert sein. Gegen diese Auffassung lassen sich aber Bedenken vorbringen. Wie oben erwähnt, wurde von LORENZ und RUCKSTUHL das Schmelzdiagramm der Bleichlorid-Kaliumchloridmischungen aufgenommen. Aus diesem geht hervor, daß aus einer Mischung von gleichen Molekülen Bleichlorid und Kaliumchlorid keine Verbindung von dieser Zusammensetzung ausgeschieden wird. Vielmehr befindet sich an jener Stelle des Diagramms ein eutektischer Punkt, an dem ein Konglomerat bestehend aus einem gesättigten Mischkristall von der Konzentration von 34.1 % KCl und aus der Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ abgeschieden wird. Wenn auch für die Zustände im Schmelzflusse hieraus nichts sicheres hervorgeht, so ist es doch unwahrscheinlich, daß die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$ in einem Schmelzflusse von dem eben geschilderten Verhalten vorhanden ist. Wahrscheinlicher ist es, daß die Verhältnisse komplizierter liegen und daß vielleicht andere komplexe Bleiionen vorhanden sind, ein Teil des Bleis vielleicht sogar gleichzeitig als Kation fungiert. Derartiges aber vorausgesetzt, versagt dann die gewöhnliche Art, Überföhrungszahlen zu berechnen. In Anbetracht dessen wurde bei den folgenden Versuchen davon abgesehen, aus den erhaltenen Daten Überföhrungszahlen zu berechnen. Vielmehr haben wir uns begnügt, einen Ausdruck einzuföhren, aus dem lediglich qualitativ die Existenz oder Nichtexistenz von komplexen Ionen ersichtlich wird. In der folgenden Tabelle, die eine Zusammensetzung dieser Versuche gibt, findet man den Ausdruck:

Bleiverlust

ausgeschiedene Menge · Dieser hat folgende Bedeutung: Man denke sich das Blei in der Schmelze, sowohl als Kation, wie in einem Anion vorhanden. Angenommen, es würde bei der Elektrolyse genau so viel Blei als Komplexion auswandern, wie es als Kation einwandert, so würde in diesem Falle die Konzentration des Kathodenraumes an Blei durch nichts geändert, als durch Abscheidung, und der Koeffizient ist dann gleich Eins. Ist die Auswanderung größer, als die Einwanderung, so wird der Koeffizient größer als Eins, und umgekehrt kleiner als Eins. · Untersuchen wir nun verschiedene

Schmelzen von verschiedenen Konzentrationen, so können wir daraus, daß dieser Koeffizient abnimmt, wenigstens qualitativ mit Sicherheit auf eine Abnahme der komplexen Bleiionen schließen, ohne eine doch hypothetische Überföhrungszahl berechnen zu müssen. In der folgenden Tabelle sind die von uns ausgeführten Überföhrungsversuche in korrigierten Werten wiedergegeben.

	Gew.-% PbCl ₂	α	m_1	m_2	v	$\frac{v}{\alpha}$	Bemerkung
1	95.72	1.3005	36.4561	35.5145	0.9416	0.7240	<div> <div>vor dem ersten Eutektikum</div> <div>2 PbCl₂.KCl</div> <div>zweites Eutektikum</div> </div>
2	88.04	1.2495	28.0543	26.9431	1.1112	0.8893	
3	78.89	1.2998	17.5062	16.1660	1.3402	1.0311	
4	78.64	1.2840	16.3220	14.9801	1.3419	1.0451	
5	64.83	1.2978	15.6383	14.1745	1.4638	1.1279	PbCl ₂ .2 KCl
6	47.83	1.2629	12.5315	10.5109	2.0206	1.5999	PbCl ₂ .4 KCl

α = ausgeschiedene Menge Blei; m_1 = Bleimenge im Kathodenraum vor der Elektrolyse; m_2 = Bleimenge im Kathodenraum nach der Elektrolyse; v = Bleiverlust des Kathodenraumes; die „Bemerkung“ bezieht sich auf das Schmelzdiagramm. (*Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 71.)

Aus dieser Tabelle läßt sich immerhin eine sehr bemerkenswerte Schlufsföhrung ziehen, vielleicht die erste einigermaßen sichergestellte dieser Art bei geschmolzenen Salzen. Es ist ersichtlich, daß die Komplexbildung für Blei in der Richtung auf das reine Bleichlorid abnimmt, in der Richtung zum reinen Kaliumchlorid aber zunimmt. Im reinen geschmolzenen Bleichlorid ist also vielleicht wesentlich nur die gewöhnliche Dissoziation in Pb⁺⁺, Cl⁻ und Cl⁻ vorhanden, in den verdünnten Lösungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid finden sich die beständigsten Komplexe. Dies letztere hängt wohl damit zusammen, daß durch den Überschuß des Kaliumchlorids, weil dieses Salz selbst elektrolytisch dissoziiert ist, die Dissoziation des gelösten Bleichlorids zurückgedrängt wird, wodurch die Bildung von Komplexionen nach dem Massenwirkungsgesetze begünstigt wird.

Zürich, Laboratorium f. physik. Chemie u. Elektrochemie am eidg. Polytechnikum, Oktober 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1906.

Zur Frage nach den durch Silbersalze aus Lösungen des grünen Chromchloridhydrats fällbaren Chlormengen.

Von

J. OLIE jr.

Mit 2 Figuren im Text.

Schon bevor WEINLAND und KOCH¹ ihre Untersuchungen publiziert hatten, woraus die Abhängigkeit des Gehaltes an sofort präzipitierbarem Chlor von der Art und Menge des Silbersalzes und den zugesetzten Säuren hervorging, hatte ich beobachtet, daß es Stoffe gibt, welche einen scheinbar katalytischen Einfluß auf die gegenseitige Transformation beider Salze auszuüben scheinen.

So ist es z. B. zur momentanen Überführung der Lösung des grünen in eine Lösung des violetten Salzes nicht nötig, wie RECOURA angibt, alles Chrom mit Natronlauge als Hydroxyd zu präzipitieren und dann wiederum in Salzsäure zu lösen, sondern es genügt, soviel NaOH, Na-Acetat oder irgend anderes basisch reagierendes Alkalisalz zuzufügen, als die Lösung erträgt, ohne daß sich ein Niederschlag von Chromhydroxyd bildet. Wenn man nun wieder mit Salzsäure ansäuert, ist die Lösung violett geworden.

Zur quantitativen Bestätigung wurde eine abgewogene Menge des grünen Chloridhydrats in Eiswasser gelöst und unter Eiskühlung soviel NaOH (chlorfrei) zugegeben, als die Flüssigkeit ertrug, ohne daß ein Niederschlag entstand. Diese Flüssigkeit wurde, ebenfalls in der Kälte, sofort wieder mit verdünnter HNO₃ angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0.4953 g des grünen Chloridhydrats gaben auf diese Weise 0.7526 g AgCl, was übereinstimmt mit einer Zusammensetzung von 91.15 % des violetten Salzes und 8.85 % des grünen Salzes, welche Zahlen auf eine fast vollständige Transformation weisen.

¹ *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 296.

Auch Erdalkalikarbonate können diesen Umschlag in kurzer Zeit hervorrufen. Schüttelt man die Lösung des grünen Salzes z. B. mit geschlämtem BaCO_3 , so erstarrt sie bald zu einem blauen Gel von Chromhydroxyd, welches sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst. Um die Transformation zu bewirken, scheint es also nur darauf anzukommen, die durch Hydrolyse des grünen Salzes entstandene Salzsäure zu neutralisieren.

Versetzt man umgekehrt die Lösung des grünen Chlorids mit Salzsäure¹, so scheint im Gegenteil die grüne Modifikation beständiger zu werden; die Umwandlung einer Lösung des violetten Salzes dagegen wird durch Säurezusatz beschleunigt².

Eine Wirkung des undissoziierten Salzsäuremoleküls ist aber ausgeschlossen, weil bei der geringen Konzentration der durch Hydrolyse entstandenen Salzsäure eine vollständige Dissoziation in Ionen angenommen werden muß. Eine katalytische Wirkung des Chlorions ist ebenfalls ausgeschlossen, weil z. B. bei der Neutralisation mit NaOH diese Chlorionen unverändert in Lösung bleiben, während geringe Mengen Alkalichlorid ohne Einfluß auf die Transformation sind.

Also ist der Einfluß der Salzsäure nur zurückzuführen auf eine katalytische Wirkung ihrer positiven Wasserstoffionen, welche deshalb die Umwandlungsgeschwindigkeit des komplexen positiven Radikals des grünen Salzes herabsetzen (negativer Katalysator). Will man die Annahme einer katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen vermeiden, so kann man die Erscheinungen auch zurückführen auf eine Abhängigkeit der Transformation von dem Grade der Hydrolyse³.

Dieser Anschauung nach sollte dem durch Hydrolyse entstandenen Hydroxyd des grünen Salzes $\{\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2\}^+\text{OH}$ eine ganz besondere Fähigkeit zur Wasseraufnahme im komplexen positiven Radikal zugeschrieben werden.



¹ Siehe *Z. anorg. Chem.* 51, 29.

² Aus diesen Tatsachen würde man schließen können, daß das violette Salz stärker hydrolytisch dissoziiert sein muß, als das Grüne. Ein Beweis hierfür liefert das Verhalten dem Moody'schen Reagens gegenüber — eine Mischung von 5 KJ zu 1 KJO_4 —, welches beim violetten Salz bedeutend schneller als beim grünen eine Braunfärbung (durch Jodabscheidung) und einen Niederschlag von Chromhydroxyd erzeugt. Vergl. SETH. E. MOODY, *Am. Journ. Science* 20 (1905), 181 und 22 (1906), 176.

³ Siehe G. DOYER VON CLEEFF, *Journ. prakt. Chem.* [2] 23 (1881), 58.

Die Möglichkeit einer Wirkung der Wasserstoffionen wird auch von WEINLAND und KOCH¹ erwähnt, jedoch ohne darauf des näheren einzugehen.

Sie gestattet aber meines Erachtens eine plausible Erläuterung ihrer Versuche über das präzipitierbare Chlor. Ich habe zu diesem Zwecke noch einige weitere und ergänzende Versuche angestellt und werde ihre Resultate samt den meinigen hier einer Besprechung unterwerfen.

Bei Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat durch steigende Mengen Silbernitrat ohne Zusatz von Säure finden WEINLAND und KOCH eine Zunahme des sofort fällbaren Chlors. Als Anfangswert finden sie bei Fällung mit Silbernitrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und AgNO_3 im Verhältnis von 1:3 Mol.) 31.56 % sofort fällbares Chlor, also mehr als 2 Atm. Cl (3 Atm. = 39.90 %), scheinbar im Widerspruch mit der von WERNER angenommenen Konstitution des grünen Chromchloridhydrats $\left\{ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_6 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, welche nur ein sofort fällbares Chloratom erfordert.

Andere Silbersalze wie Silbersulfat, -chlorat, -perchlorat, -permanganat, -nitrit, -lactat und -acetat geben ähnliche Resultate, d. h. die Menge des sofort fällbaren Chlors beträgt immer mehr als 2 Atome, wie aus den Anfangspunkten der Kurven (Fig. 1) ersichtlich ist.

Bevor ich aber zu einer weiteren Besprechung übergehe, seien hier noch einige Beobachtungen erwähnt über Chlorfällungen mit weniger als 3 Mol. AgNO_3 auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche von mir vorgenommen wurden.

WEINLAND und KOCH benutzten nämlich nie weniger als die theoretische Menge Silbersalz (3 Mol.), welche zur Fällung des Gesamtchlors erforderlich ist. Da aber in Wirklichkeit sämtliche 3 Mol. nicht zur Fällung erforderlich sind und also noch überschüssiges Silbernitrat vorhanden ist, meinte ich, daß durch weitere Erniedrigung der Silbernitratmenge sich auch die sofort fällbare Chlormenge noch herabsetzen würde, bis vielleicht durch 1 Mol. AgNO_3 gerade 1 Atm. Cl gefällt und kein Silbernitrat übrig bleiben würde.

Bei der Untersuchung dieser Frage bin ich folgendermaßen verfahren:

Eine abgewogene Menge des grünen Chromchloridhydrats wurde in Eiswasser gelöst und dann sofort gemischt mit einer zuvor auf

¹ l. c. S. 318.

Tabelle 1.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat, mit für 8 und weniger als 3 At. Cl berechneten AgNO_3 bei 0° und ca. 50 cem Gesamtvolumen.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in g	AgNO_3 in g	AgNO_3 in Mol. auf 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sofort gefällt		Im Filtrat	
			AgCl in g	Cl in %	mit AgNO_3	mit HCl
0.1987	0.1268	1.00 } unter HNO_3	0.1090	18.56 = 1.02 At. Cl	Sofort ein Niederschlag	Die Flüssigkeit bleibt klar
0.2014	0.1285	1.00 } Zusatz 4 Mol.	0.1072	18.16 = 0.99 "	"	"
0.2004	0.1278	1.00	0.1076	18.26 = 1.00 "	"	"
0.2014	0.1285	1.00	0.1074	18.19 = 0.99 "	"	"
0.2008	0.2534	1.977	0.2194	26.28 = 1.975 "	Sof. e. schwache Trübung	"
0.2000	0.2552	2.00	0.2194	26.40 = 1.985 "	"	"
0.2000	0.2552	2.00	0.2128	26.31 = 1.98 "	"	"
0.2016	0.2714	2.11	0.2292	28.11 = 2.11 "	Die Flüssigk. bleibt klar ¹	"
0.2010	0.2886	2.25	0.2392	29.31 = 2.20 "	" ²	Sofort eine schwache Trübung
0.2014	0.2892	2.25	0.2396	29.20 = 2.19 "	" ²	"
0.2008	0.3204	2.50	0.2490	30.67 = 2.305 "	" ³	Sofort ein Niederschlag
0.2045	0.3274	2.50	0.2514	30.40 = 2.29 "	" ³	"
0.2046	0.3276	2.50	0.2584	30.63 = 2.30 "	" ³	"
0.2050	0.3993	3.00	0.2624	31.65 = 2.38 "	"	"
0.2026	0.3885	3.00	0.2670	32.58 = 2.45 "	"	"
0.2026	0.3841	3.00	0.2598	32.03 = 2.41 "	"	"

¹ Beim Stehen trübt sich die mit AgNO_3 versetzte Flüssigkeit allmählich, schneller mit überschüssigem Silbernitrat.

² Die Flüssigkeit trübt sich erst bei längerem Stehen.

³ Die Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit auch ohne Silbernitratzusatz.

0° gekühlten Lösung einer Silbernitratmenge, welche zum Chromsalz genau im Verhältnisse 1:1 oder 1:2 Mol. stand. Nach tüchtigem Umschütteln wurde der entstandene Niederschlag schnell abfiltriert und in der üblichen Weise getrocknet und gewogen.

Beim Fällern mit 1 Mol. AgNO_3 (mit oder ohne Säurezusatz) scheint noch nicht alles ionisationsfähige Chlor präzipitiert zu sein, denn im Filtrat entsteht mit AgNO_3 sofort wieder ein Niederschlag; annähernd scheint es aber der Fall zu sein bei Verwendung von 2.11 Mol. AgNO_3 auf 1 Mol. Chromsalz. Sowohl mit AgNO_3 als mit HCl entsteht im Filtrat keine momentane Trübung, woraus wir schliessen müssen, daß bei Aufwand von 2 Mol. AgNO_3 die Menge sofort präzipitierbaren Chlors der Silbernitratmenge annähernd entspricht, und also etwa 2 Chloratome ($= 26.6\%$) beträgt.

Ich habe die von WEINLAND und KOCH und mir erhaltenen Resultate graphisch zusammengestellt und in einer Figur (1) dieser Abhandlung beigegeben. In dieser Figur ist auf die vertikale Achse die sofort fällbare Chlormenge in Prozenten (des $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{aq}$) ausgesetzt; auf die horizontale Achse das Verhältnis zwischen den Moleküllzahlen des Chromchlorids und $\frac{1}{3}$ des Silbernitrats (die äquivalente Menge), wobei die Summe dieser Zahlen gleich 100 genommen ist. Z. B. 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{aq}$ zu 3 Mol. AgNO_3 entspricht dem Punkt 50.

Entsprach für jedes Verhältnis zwischen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{aq}$ und AgNO_3 , mit weniger als 3 Mol. AgNO_3 , die gefällte Chlormenge genau der angewandten Silbernitratmenge, so würde dieses Verhalten wiedergegeben werden von einer Kurve AB , welche in der Figur punktiert ist und teilweise mit Kurve V zusammenfällt. Dieses trifft aber nicht völlig zu, denn von ca. 2 Mol. AgNO_3 an wird weniger Chlor gefällt, als der zugesetzten Silbernitratmenge entspricht.

Hier zweigt sich also (Punkt C) die empirische von der berechneten Kurve ab.

Die empirische Kurve schließt sich weiter (3 Mol. AgNO_3) ziemlich gut an die mit der von WEINLAND und KOCH für AgNO_3 gefundenen Werte konstruierte Kurve an.¹

Diese Tatsache spricht nicht zugunsten der WERNERSchen Auffassung über die Konstitution des grünen Chromchloridhydrats.

¹ Durch Extrapolation würde auch für andere Silbersalze wohl annähernd der Punkt, wobei die Moleküllzahl des Silbernitrats gerade der Atomsahl des momentan gefällten Chlors entspricht, zu finden sein.

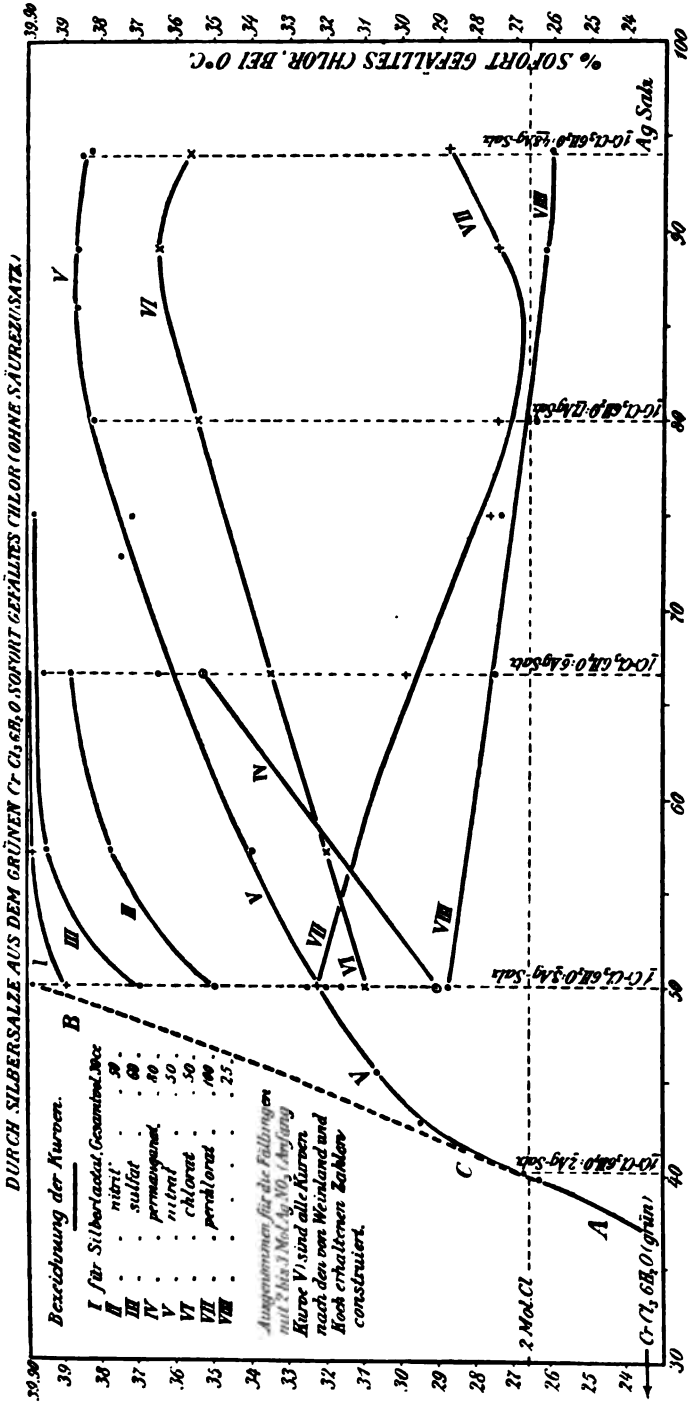
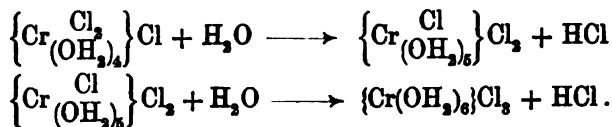


Fig. 1.

Denn es ist schwierig einzusehen, warum, wenn man dem grünen Chlorid wirklich die von WERNER aufgenommene Konstitution zuschreiben muß, die durch Silbernitrat (ohne Säurezusatz) sofort fällbare Chlormenge unter den günstigsten Verhältnissen noch immer etwas mehr als 2 Atm. Chlor beträgt. Oder deutet diese Erscheinung vielleicht auf das Vorhandensein einer Zwischenstufe, nämlich des Chlorids $\left\{ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ (\text{OH}_2)_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Existenz nachzuweisen WERNER und seine Schüler vergeblich versucht haben¹. Die Hydratation des grünen Chlorids würde demnach in zwei Stufen zerfallen:



Kehren wir zu den Untersuchungen WEINLAND und KOCHS zurück, so sehen wir weiter, daß aus der graphischen Darstellung ihrer Resultate hervorgeht, daß: der im Verhältnis 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 3 Mol. AgNO_3 sofort präzipitierbaren Chlormenge nach die benutzten Silbersalze in zwei Gruppen eingeteilt werden können.

1. Silbersalze der starken Säuren, wie HNO_3 , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 , welche im Verhältnis 1 Mol. Chromsalz zu 3 Mol. AgNO_3 das Chlor nur teilweise fällen.²

2. Silbersalze der schwachen Säuren, wie Salpetersäure, Milchsäure und Essigsäure³, wobei in demselben Verhältnis fast alles Chlor (3 Atm.) momentan gefällt wird.

Dieses stimmt mit der Hypothese über die Wirkung der positiven Wasserstoffionen überein, ist es doch deutlich, daß bei Präzipitation z. B. mit Silberacetat die Wasserstoffionen der durch Hydrolyse entstandenen Salzsäure nach Entfernung der Chlorionen, nicht neben den negativen Acetationen bestehen bleiben werden, sondern zum größten Teil wieder neutrale Essigsäuremoleküle bilden

¹ HIGLEY, *Journ. Am. Chem. Soc.* 24, 614. — WERNER und HÜBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 329 (Dr. BINDSCHEDLER). Wahrscheinlich ist es neuerdings N. BYERUM gelungen, die fragliche Verbindung zu isolieren, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 1597.

² Schwefelsäure bildet einigermassen eine Ausnahme, worüber später.

³ Die Essigsäurekurve fällt in der Fig. 1 ganz mit der oberen Horizontalinie zusammen, d. h. es wird durch 3 und mehr Mol. Ag-Salz stets 3 Atom Cl gefällt.

werden. Dieses findet um so vollständiger statt, je nachdem die Konzentration des Silbersalzes zunimmt, was der Transformation zugute kommt, so daß fast die Gesamtlormenge gefällt wird. Oder nach der anderen Auffassung: durch die Fortschaffung der H-Ionen kommt das grüne Salz in die Lage, sich noch weiter hydrolytisch zu spalten, die Umwandlung wird dadurch gefördert.

Jedoch kann auch mit Silbernitrat¹ (also ein Salz einer starken Säure), wie WEINLAND und KOCH gezeigt haben, eine momentane Fällung fast des Gesamtlors erreicht werden, wenn man mit absolut alkoholischen Lösungen arbeitet und also Hydrolyse vermieden wird.²

Diese Tatsache wird befriedigend erklärt durch die Hypothese über die Wirkung der H-Ionen, denn es gibt in dieser Lösung keine H-Ionen, welche die Fällbarkeit herabsetzen können. Außerdem haben WEINLAND und KOCH nachgewiesen, daß auch in alkoholischen Lösungen durch Säurezusatz die Fällbarkeit des Chlors wirklich stark herabgesetzt wird.

Mit der zweiten Auffassung ist dagegen die Fällbarkeit in absolut alkoholischer Lösung schwer in Einklang zu bringen. Man würde dazu eine Substitution von Alkohol im komplexen Anion annehmen müssen, zu welcher Annahme sonst keine Gründe vorliegen.

Bei den Silbersalzen der starken Säuren (in wässriger Lösung) gestaltet sich die Sache nicht so einfach wie bei denjenigen der schwachen Säuren. Nach Präzipitation des Chlors tritt z. B. bei Silbernitrat, Salpetersäure an die Stelle der durch Hydrolyse entstandenen Salzsäure. Die entstandene Salpetersäure ist aber weit stärker dissoziiert als z. B. die — beim Fälln mit Ag-Acetat entstandene — Essigsäure und im ganzen wird nicht soviel Chlor sofort gefällt als mit Silberacetat. Nun wird wohl anfangs bei steigenden Mengen des Silbersalzes, erstens durch Zunahme der Silberionenkonzentration eine vermehrte Chlorfällung erreicht, zweitens die Dissoziation der Salpetersäure zurückgedrängt und auch dadurch eine Steigerung des sofort fällbaren Chlors veranlaßt, jedoch dürfen wir nicht vergessen, daß Silbernitrat ziemlich stark hydrolytisch dissoziiert und die, durch diese Hydrolyse entstandene Salpetersäure

¹ Im Verhältnis 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{aq}$ zu 3 Mol. AgNO_3 .

² Die absolut alkoholischen Lösungen der beiden Chloride reagieren neutral, die wässrigen Lösungen dagegen stark sauer. *Z. anorg. Chem.* 39, 322.

völlig elektrolytisch dissoziiert ist. Bei steigender Menge Silbernitrat wird deshalb die Gesamtmenge der Wasserstoffionen sich endlich wieder vermehren und im ganzen wiederum weniger Chlor gefällt werden.¹ Die Kurve, welche die sofort fällbare Chlormenge als Funktion der Moleküllzahl des Silbersalzes vorstellt, wird also ein Maximum zeigen. Für AgNO_3 liegt dieses Maximum bei ca. 18, für AgClO_3 bei 24 Mol. des Silbersalzes zu 1 Mol. $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; AgClO_4 bildet eine Ausnahme (s. S. 60).

Um die Richtigkeit dieser Annahmen zu prüfen, dünkte es mich am besten, den Einfluß eines Neutralsalzes, welches negatives Ion von derselben Gattung ist als das des Silbersalzes, auf die Menge des sofort fällbaren Chlors zu bestimmen. In dieser Richtung hatten nämlich WEINLAND und KOCH keine Versuche gemacht.

Am besten hierzu geeignet sind wohl die Alkalisalze der Salpetersäure, welche als ganz normale Elektrolyten aufzufassen sind. Man führt dann nämlich nur Na- und NO_3 -Ionen zu. Da die Na-Ionen im Gegensatz zu den Ag-Ionen keinen Anlaß zur Bildung unlöslicher Produkte geben, wird ihr Einfluß auf die Transformation wohl zu vernachlässigen sein. Man hat also nur den NO_3 -Ionen Rechnung zu tragen.

Die Bestimmungen wurden in der von WEINLAND und KOCH angegebenen Weise gemacht.²

Tabelle 2 (Fig. 2, Kurve VII).

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 3 At. Cl berechneten Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen NaNO_3 bei 0° und 50 ccm Gesamtvolumen.

$\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in g	NaNO_3 in Molek. auf je 1 Mol. $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sofort gefällt	
		AgCl in g	Cl in %
0.2846	0.1	0.3671	31.90
0.3188	0.3	0.4182	32.44
0.3258	0.9	0.4322	32.80
0.3430	3.0	0.4660	33.58
0.3630	9.0	0.4998	34.13
0.3516	30.0	0.4968	34.94
0.3444	90.0	0.5104	36.64 ³
0.3190	300.0	0.4784	37.09 ⁴

¹ Ganz winzige Säuremengen können eine beträchtliche Abnahme des sofort fällbaren Chlors bewirken. (S. Fig. 2.)

² l. c. S. 298.

³ Ges.-Vol. ± 60 ccm.

⁴ Ges.-Vol. ± 80 ccm.

Tabelle 3 (Fig. 2, Kurve VIII).

Chlorfällungen im grünen Chromchloridhydrat mit für 8 At. Cl berechnetem AgNO_3 unter Zusatz steigender Mengen $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ bei 0° und 50 ccm Gesamtvolumen.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in g	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ in Mol. auf je 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sofort gefällt	
		AgCl in g	Cl in %
0.3084	0.1	0.4066	32.59
0.3302	0.3	0.4388	32.86
0.3092	3.0	0.4220	33.75
0.3060	30.0	0.4208	34.00
0.3462	90.0	0.4852	34.65 ¹
0.3419	300.0	0.4796	34.68 ²

Aus diesen Tabellen sowie aus den Kurven VII und VIII (Fig. 2) ist ersichtlich, daß bei steigender Konzentration des Nitrations die Menge des momentan präzipitierbaren Chlors steigt, welche Steigerung anfänglich sehr langsam, später bei den sehr großen Konzentrationen plötzlich sehr viel schneller wird. Die Wirkung der Nitrations besteht also anfangs wahrscheinlich nur in einem Zurückdrängen der Ionisation der durch Hydrolyse des Chlorhydrats entstandenen Säure. Eine Änderung der NO_3^- -Ionenkonzentration hat also im Vergleich zu einer gleich großen Änderung der Silberionenkonzentration nur geringen Einfluss.

Die schnelle Steigerung bei den sehr großen Konzentrationen wird wahrscheinlich von einer anderen Erscheinung, nämlich der Substitution des Chlors im komplexen Radikal durch NO_3^- veranlaßt, wie ich unten bei der Besprechung des Einflusses der Säuren auf die Fällbarkeit des Chlors ausführlicher darlegen werde.

Weil also ohne Zweifel der Vorgang bei der Chlorfällung aus dem grünen Chromchloridhydrat mit einem Silbersalz einer starken Säure sehr verwickelt ist, und meine Versuche mit NaNO_3 und NH_4NO_3 die einzige Belege für die Richtigkeit meiner Auffassung sind, möchte ich obige Betrachtungen über diesem Subjekt nur mit allem Vorbehalt erwähnen.

WEINLAND und KOCH untersuchten weiter die Fällbarkeit des grünen Chromchloridhydrats bei gleichbleibender Anzahl der Silbersalzmoleküle (nämlich 3 : 1 Mol. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und steigenden Mengen der zu dem negativen Silbersalzion gehörigen Säure.

¹ Ges.-Vol.: ± 60 ccm.

² Ges.-Vol.: ± 100 ccm.

Durch Silbernitrate aus dem gelben $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sofort gefälltes Chlor unter Säuresatz.

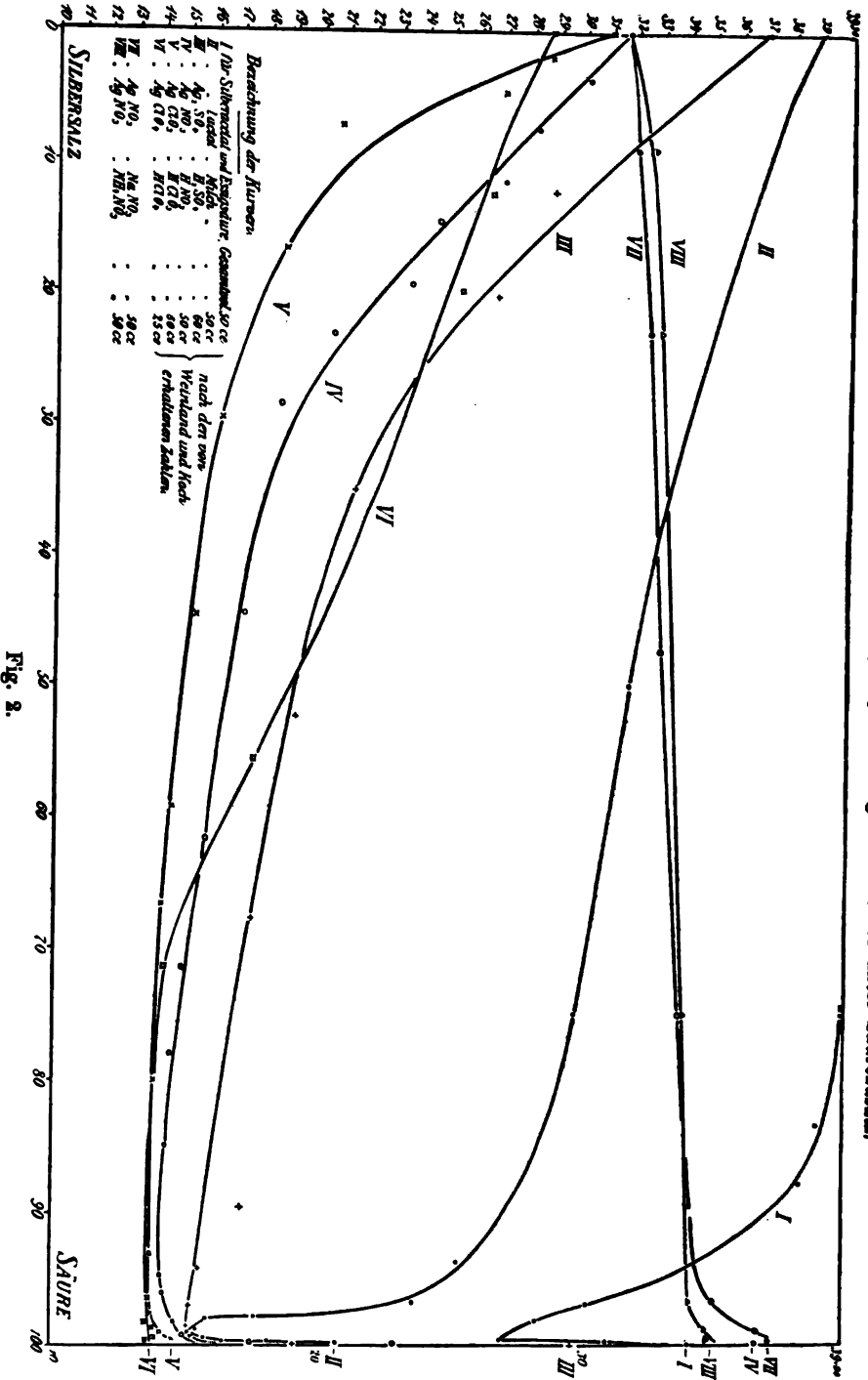


Fig. 2.

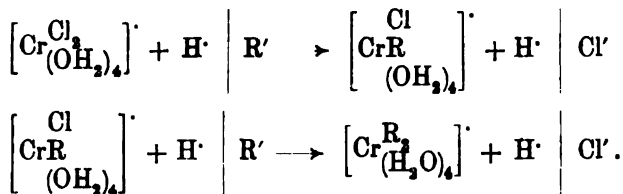
Auch die Resultate dieser Untersuchungen der genannten Autoren habe ich des besseren Übersichts und Verständnisses halber, graphisch dargestellt (Fig. 2).

Auf die vertikale Achse dieses Diagrammes ist die sofort fällbare Chlormenge (in Prozenten der benutzten Chromchloridhydratmenge) ausgesetzt; auf die horizontale Achse das Molekularverhältnis zwischen $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und der Säure, wobei die Summe der Verhältniszahlen = 0 genommen ist.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß bei den starken Säuren das allgemeine Verhalten nahezu gleich ist. Relativ kleine Säuremengen drücken die Menge des sogleich gefällten Chlors stark herab bis auf fast genau ein Drittel des Gesamtchlors. Das Minimum erstreckt sich auf ein ziemlich großes Konzentrationsgebiet. Erst bei den sehr großen Säurekonzentrationen findet eine plötzliche und schnelle Zunahme des sofort präzipitierbaren Chlors statt.

Bei den schwächeren Säuren (Kurve I und II, Fig. 2) wird die Chlorfällbarkeit anfänglich nur sehr wenig oder gar nicht erniedrigt. Das Minimum liegt nicht so tief. — Die anfängliche Abnahme der direkt fällbaren Chlormenge durch Säurezusatz steht in gutem Einklang mit der Hypothese über die Wirkung der Wasserstoffionen. Zur Erläuterung aber der Steigung bei den großen Säurekonzentrationen sind wir genötigt anzunehmen, daß hier eine spezifische, den Wasserstoffionen entgegenwirkende Beschaffenheit der negativen Säurereste zur Geltung kommt.

Es liegt auf der Hand, dabei an eine Substitution des nicht ionisationsfähigen Chlors durch einen anderen negativen Säurerest zu denken und an ein Freiwerden unter Einfluß der konzentrierten freien Säuren von Salzsäure im Sinne folgender Gleichung.



Dieser Vorgang ist um so wahrscheinlicher, nachdem es WERNER gelungen ist, einen Körper von der Zusammensetzung $\left\{ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{NO}_3$,¹

¹ Ich verdanke dies einer freundlichen Privatmitteilung.

im kristallisierten Zustande zu isolieren, welcher in Wasser mit blauer Farbe löslich ist.

Ein Chlorosulfat, dessen komplexes Radikal nur noch ein Cl enthielt, erhielt WERNER¹ durch Einwirkung (in der Kälte) von konzentrierter Schwefelsäure auf das grüne Chloridhydrat, wobei allmählich gasförmige Salzsäure entweicht.

Eine Ausnahme macht hier wiederum die Überchlorsäure. Die sofort fällbare Chlormenge steigt nämlich auch bei sehr großem Säureüberschuß nicht wieder, sondern bleibt etwa 1 Atom Cl be-
tragen.

Hier wir müssen also darauf verzichten, eine Kernsubstitution anzunehmen. Dazu kommt noch das abnormale Verhalten des Silberperchlorats in bezug auf die Chlorpräzipitation aus dem grünen Chlorid ohne Säurezusatz.

Meines Erachtens ist es unmöglich, diese Abweichung des Massenwirkungsgesetzes und sogar paradoxe Erscheinung einer so starken Abnahme des fällbaren Chlors gerade durch zunehmenden Silbersalzzusatz anders zu erklären, als durch die Annahme einer rätselhaften spezifischen Wirkung der ClO_4 -Gruppe. Durch eine substituierende Wirkung der ClO_4 -Gruppe ist natürlich eine Erniedrigung des sofort fällbaren Chlors nie zu erklären.

Ein qualitativer Versuch bestätigte die Annahme einer solchen Wirkung des ClO_4 -Ions. Es zeigte sich nämlich, daß während eine verdünnte Lösung des grünen Chlorids sich innerhalb einiger Tage in eine violette Lösung umwandelte, eine gleich konzentrierte, jedoch NaClO_4 enthaltende Lösung auch nach längerem Stehen grün bleibt.²

Eine verdünnte Lösung des violetten Salzes, welche NaClO_4 enthielt, zeigte dagegen nach einigen Wochen eine deutliche Grünfärbung, während eine gleich konzentrierte, rein wässrige Lösung des violetten Salzes keine Farbenänderung zeigte.

Auffällig ist auch der im Vergleich zu den anderen starken Säuren viel geringere Einfluß von Schwefelsäure auf die anfängliche Fällbarkeit des Chlors. Gerade umgekehrt wie bei der Über-

¹ A. WERNER und R. HUBER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 329. Daß dieses Salz zu der grünen Reihe gehört, und dem grünen Chromchloridhydrat vollkommen analog ist, haben WEINLAND und KREBS, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 251, gezeigt.

² Mit überschüssigem AgNO_3 wurde aus dieser Lösung das Chlor nur teilweise gefällt.

chlorsäure zeigte sich hierbei, daß eine Lösung des grünen Salzes durch Na_2SO_4 -Zusatz sich schneller violett färbte als eine rein wässrige Lösung, so daß hier dem SO_4 -Ion eine dem ClO_4 -Ion gerade entgegengesetzte Rolle zugeschrieben werden muß.

Es bleibt aber die Frage, ob hier eine reine katalytische oder eine substituierende Wirkung des SO_4 -Ions, welche in diesem Fall nicht ausgeschlossen ist, vorliegt.

Aus dem Behandelten geht am deutlichsten hervor, daß behufs richtigen Verständnisses dieser Erscheinungen noch eine viel ausgedehntere experimentelle Arbeit erfordert wird, weshalb ich auch nicht beanspruche, eine völlig zutreffende Erklärung der stattfindenden Erscheinungen gegeben zu haben. Jedoch ist die Möglichkeit gegeben für eine plausible Erklärung der von WEINLAND und KOCH gefundenen Abweichungen des Massenwirkungsgesetzes.

Andererseits meine ich auch gezeigt zu haben, daß, obwohl die von WEINLAND und KOCH erhaltenen Resultate nicht notwendig mit WERNERS Anschauung streitig zu sein brauchen, die Chlorbestimmungen, welche WERNER als wichtigste Belege für seine Auffassung anführt, nichts beweisen.

Die von WERNER angenommene Konstitution des grünen Chromchloridhydrats begründet sich deshalb nur noch auf die Zweionigkeit des grünen Salzes, welche allerdings nur noch mit mäßiger Wahrscheinlichkeit aus Leitfähigkeitsmessungen und ebullioskopischen Bestimmungen hervorgeht.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1906.

Einige Beobachtungen über die Entwässerung der isomeren Chromchloridhydrate.

Von

J. OLIE jr.

Mit 1 Figur im Text.

Das wasserhaltige Chromchlorid enthält bekanntlich sechs Wassermoleküle. Die beiden isomeren Formen dieses Chloridhydrats unterscheiden sich nach WERNER¹ in betreff der Bindung dieses Wassers dadurch, daß beim grünen Salz zwei Moleküle H_2O sich durch wasserentziehende Mittel abspalten lassen und als Kristallwasser aufgefaßt werden müssen, die vier anderen als Konstitutionswasser, während das violette Salz im Exsikkator gar keine Änderung erleidet und also nur Konstitutionswasser enthält.

WERNER hat das grüne Salz im Exsikkator über Phosphorpentoxyde entwässert. Ich habe diesen Versuch nur mit dem Unterschied wiederholt, daß ich die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure trocknete (bei Zimmertemperatur).

Zeit in Monate	Gewicht d. grünen Salzes	Gewichtsverlust in %
0	2.0658	0.00
2	1.8632	9.80
4	3.8008	12.83
5	3.7738	14.14
6	3.7722	14.21
13	3.7678	14.49

Theoretisch stimmt ein Verlust von 2 Mol Kristallwasser überein mit einem Gewichtsverlust von 13.3% und bis soweit bleibt die

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 1586.

Farbe noch grün, nach fünf Monaten beträgt aber der Verlust schon 14.14% und zeigt das Salz allmählich eine charakteristische Änderung. An der Oberfläche wird es nämlich blaßrosa gefärbt und es sieht wie verwittert aus. Die rosa Farbe ist der des anhydrierten Chromchlorids sehr ähnlich. Bei längerem Stehen verliert das Salz noch mehr Wasser. Dieses letztere wäre nach WERNERS Auffassung Konstitutionswasser, welches demnach auch bereits bei 15°

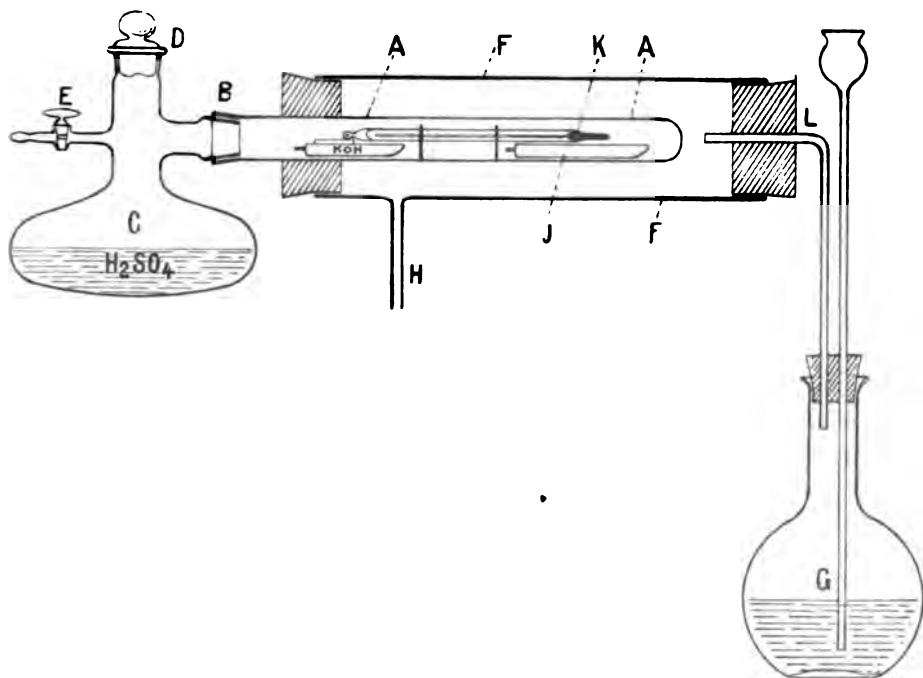


Fig. 1.

über konzentrierter Schwefelsäure abgegeben wird, jedoch geht diese Abgabe, wie zu erwarten, sehr merkbar langsamer als die der ersten 2 Mol H_2O .

Das violette Salz erfährt bei 15° im Vakuum über Schwefelsäure keine merkbare Veränderung. Da die Entziehung des im komplexen Radikal enthaltenen Wassers bei 15° äußerst langsam weiterging, ließ ich mir einen Apparat anfertigen zum Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei 100° C (siehe Fig. 1).

Der Apparat bestand aus einem weiten Rohr A, an der einen Seite zugeschmolzen, an der anderen durch einen Schliff B verbunden mit dem Kolben C, welcher versehen war mit einem Tubus D und

einem Seitenrohr mit Hahn *E*. Das Rohr *A* war größtenteils von einem gläsernen Mantel *F* umgeben, mit Zu- und Ableitungsrohr, resp. *L* und *H*, zum Durchleiten des heißen Wasserdampfes, welcher in dem Kolben *G* entwickelt wurde.

In das Rohr wurde ein Schiffchen aus Porzellan mit dem zu trocknenden Salz gebracht; durch ein Gestell aus Platindraht ein Thermometer derart festgehalten, daß sein Reservoir *K* über das Schiffchen kam, dann wurde noch ein zweites Schiffchen mit festem KOH eingeschoben¹ und der Apparat evakuiert. Der Kolben *C* war mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxyd beschickt.

Liefs ich nun plötzlich den Dampf des siedenden Wassers zutreten, so trat sowohl beim grünen, wie beim violetten Salz Zersetzung ein. Das Salz schmolz zuerst und fing dann unter starker Salzsäureentwicklung an, sich aufzublähen und bekam endlich das Aussehen von Zuckerkohle.

Zur Vermeidung dieses Übelstandes liefs ich das Salz erst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im evakuierten Apparat stehen, dann erhitze ich das Wasser in *G* fast zum Sieden, verband *H* mit der Wasserstrahlluftpumpe und sog einen Luftstrom durch das heiße Wasser in *G*, in welcher Weise eine sehr gelinde, gut regulierbare Erwärmung von *A* erzielt wurde.

Als die Temperatur in *A* nach einigen Stunden allmählich bis auf 70—80° gestiegen war, brachte ich das Wasser in *G* zum Sieden und lockerte die Verbindung mit der Luftpumpe. Die Temperatur in *A* stieg alsbald bis 100° und Zersetzung und Schmelzung blieb aus.² Das Salz konnte beliebig lange ohne zu schmelzen auf 100° erhalten werden. Um den Gewichtsverlust zu bestimmen, wurde das Schiffchen mit dem Salz möglichst schnell in ein Wägeröhrchen gebracht und gewogen.

Erster Versuch: 0.8422 g grünes Chromchloridhydrat.

Gewichtsverlust nach 2stündiger Erhitzung auf 100°: 0.2198 g.

Gewichtsverlust nach 6stünd. Erhitzung auf 100°: 0.2434 g = 28.9%.

(4 Mol Wasser entsprechen 27.02% Gewichtsprozenten.)

Das entwässerte Salz war dunkelviolett gefärbt und war sehr hygroskopisch. An der Luft färbte es sich durch Wasseranziehung bald wieder grün und auch in Wasser war es mit grüner Farbe

¹ Weil beim Erhitzen immer Salzsäure entweicht.

² Der natürliche Schmelzpunkt des grünen Hexahydrats liegt bei 83.5°, derjenige des violetten Hexahydrats bei 94.5°. S. Z. anorg. Chem. 51 (1906), 50.

löslich, welch letztere aber der Farbe des frisch gelösten Hydrats nicht völlig gleich, sondern etwas gelblicher war.

Zweiter Versuch: 0.7216 g grünes Chromchloridhydrat.

Gewichtsverlust nach 2stünd. Erhitzung auf 100°: 0.1975 g = 27.37%.

„ „ 48 „ „ „ 0.2113 g = 29.27%.

„ „ 58 „ „ „ 0.2131 g = 29.53%.

Die Erhitzung wurde 58 Stunden lang fortgesetzt, der Gewichtsverlust stieg aber dabei nicht nennenswert und scheint also schon nach einigen Stunden einen Maximalwert zu erreichen.

Weil beim Erhitzen immer auch Salzsäure entweicht, ist es unmöglich, beim Lösen des entwässerten Salzes eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit einer frisch bereiteten Lösung des grünen Hydrats identisch ist. Ein auffälliger Unterschied zwischen beiden Lösungen besteht aber nicht. Die Lösung des entwässerten Salzes gibt auch in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat eine Fällung. Filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, so entsteht in dem Filtrat nach längerer Zeit, oder beim Sieden sofort wiederum ein Chlorsilberniederschlag, während die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt. Also ganz analog dem wasserhaltigen Salz.

Die Salzsäureentwicklung beim Trocknen veranlaßte mich, eine Chlorbestimmung im entwässerten Salz vorzunehmen.

0.2024 g der entwässerten Substanz beim zweiten Versuch erhalten, gaben mit überschüssigem Silbernitrat in der Siedehitze 0.9965 g AgCl = . . . 48.46% Cl

Das wasserhaltige Chlorid enthält 19.54% Cr und da wohl kein Chrom verflüchtigt ist, berechnet sich für den Chromgehalt der entwässerten Substanz

$$\frac{19.54}{100.00 - 29.54} = 27.73\% \text{ Cr}$$

Woraus sich ein Gehalt an Wasser oder besser an

$$(H + O) \text{ ergibt} = \frac{23.81\%}{100.00\%}$$

Rechnet man die erhaltenen Zahlen in Atome und Moleküle um, so bekommt man:

5.13 At. Cl
2.00 „ Cr
4.97 Mol H₂O

in der Annahme, daß aller Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser vorkommt. Wahrscheinlich ist ein Anteil davon jedoch als OH anwesend,¹ und wäre die Formel also nicht weit entfernt von:



Ähnliche Resultate erhielt ich mit dem violetten Salz, welches bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure gar kein Wasser verliert.³

Bei vorsichtiger Erwärmung schmolz auch dieses Salz noch bei 100° C nicht.

0.8374 g des violetten Chromchloridhydrats zeigten nach 6stündiger Erhitzung auf 100° einen Gewichtsverlust von 0.2222 g. Die Farbe war bei der Entwässerung erst grün, später blaugrau mit einem Stich ins Rote geworden. Eine nochmalige Trocknung während 6 Stunden auf 100° C verursachte keine weitere Gewichtsabnahme. Also betrug der Gewichtsverlust 26.53%.⁴

0.2710 g der entwässerten Substanz wurden benutzt für eine Chlorbestimmung mit Silbernitrat in der Siedehitze.

Dabei erhielt ich 0.5246 g AgCl = 47.75% Cl

Für den Chromgehalt berechnet sich $\frac{19.54}{100.00 - 26.53} = 26.60\% \text{ Cr}$

Also bleibt für (H + O) = $\frac{25.65\% (\text{H} + \text{O})}{100.00\%}$

Wieder in der Annahme, daß alles O + H als Wasser anwesend ist, finden wir:

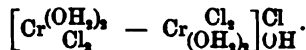
5.27 At. Cl

2.00 „ Cr

5.58 Mol H₂O.

¹ Während der Erhitzung ist auch Salzsäure entwichen.

² Es wäre denkbar, daß hier eine Verbindung zweier koordinativ ungesättigten Moleküle vorliege



³ Weil alle Wassermoleküle zum komplexen Radikal gehören. Eine Ausnahme konstatierten WERNER und GRÜN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 4700 bei dem Triamminkobaltsalze.

⁴ Die Eigenschaften der entwässerten Substanz stimmen überein mit denjenigen des aus dem grünen Salz Erhaltenen, es löst sich nämlich mit grüner Farbe (Stich ins Gelbe). Aus der Lösung ist auch nicht sofort alles Chlor durch AgNO₃ fällbar.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, eine völlige Zersetzung beim Erhitzen dieser Salze zu vermeiden, ist es nicht befremdend, daß wir nicht imstande sind, auf eine einfache Zusammensetzung der entwässerten Substanz zu schließen.

Zur völligen Aufklärung der Verhältnisse wäre wohl eine umfassende Untersuchung nötig.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1906.

Zur Kenntnis der Polymolybdate I.

Stufenweise Neutralisation des käuflichen Ammonmolybdats.

Von

J. SAND und F. EISENLOHR.

Mit 1 Figur im Text.

Vor kurzer Zeit wurde mitgeteilt¹, wie sich durch elektrolytische Reduktion rhodanwasserstoffsaurer Polymolybdatlösungen wohldefinierte und in Wasser unzersetzt lösliche komplexe Verbindungen mit vierwertigem Molybdän gewinnen lassen. Da nun die Salze der fünfwertigen Oxydationsstufe des Molybdäns durch zahlreiche neuere Untersuchungen bequem zugänglich geworden sind und weil die vom Typus MoX_3 sich ableitenden Komplexsalze sich nach den von CHILESOTTI² gegebenen Methoden leicht darstellen lassen, so ist nun die Möglichkeit gegeben, der Frage nach den elektrochemischen Beziehungen zwischen den in so vollständiger Reihe auftretenden Oxydationsstufen des Molybdäns näher zu treten.

Bisher liegen in dieser Hinsicht nur Messungen und Angaben CHILESOTTIS² vor, der die elektrolytischen Potentiale von sauren Lösungen, die gleichzeitig Molybdatationen und solche der Stufe Mo^{V} enthielten, zur Messung brachte, und der die Reduktionspotentiale von Elektroden der Art $\text{Mo}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{II}}$ untersuchte. Die von CHILESOTTI aufgestellte NERNSTsche Formel über die Oxydationskraft von Molybdänsäure bei Gegenwart von Salzen des Typus MoX_3 enthält die Ungenauigkeit, daß die vorhandene Gesamtkonzentration von Molybdänsäure als Orthomolybdatation MoO_4^{II} eingeführt ist. Diese Ionenart kann aber nur bei sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen

¹ J. SAND und O. BURGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1761; **38** (1905), 3384

² *Z. f. Elektroch.* **12** (1906), 146. 197.

trationen in größerer Menge auftreten, in den stark angesäuerten Molybdäntrioxydlösungen liegt der überwiegendste Teil des Molybdäns in Form von Polymolybdaten vor. Erst wenn die Abhängigkeit des Zustandes einer Molybdatlösung vom Säuretiter zahlenmäßig festgelegt ist, wird die Aufstellung einer Formel über die Oxydationskraft der Molybdänsäure zulässig sein; wir sind daher zunächst bemüht gewesen, kennen zu lernen, in welchen Mengenverhältnissen Polymolybdat-, Orthomolybdat- und Wasserstoffionen in wässriger Lösung nebeneinander existenzfähig sind.

Die Chemie der Polymolybdate ist eine ziemlich verwickelte. Dem gewöhnlichen käuflichen Ammonmolybdat gab man (vom Wassergehalte abgesehen) früher die Formel $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$, durch die neueren Untersuchungen von JUNIUS¹ ist es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Zusammensetzung des Salzes noch komplizierter ist; die genau analytische Untersuchung führte für das feste, wasserfrei gedachte Salz zu der neuen Formel $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$, die auch für die folgenden Untersuchungen akzeptiert worden ist.

Das gewöhnliche Ammonmolybdat der oben angegebenen Zusammensetzung war nun der Ausgangspunkt für die folgenden Arbeiten, deren Zweck es war, folgende Fragen einer Lösung näher zu bringen. Erstens sollte entschieden werden, ob beim Auflösen des Molybdats $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ in Wasser außer der normalen Ionisation noch Spaltung in einfachere Molybdate eintritt etwa in dem Sinne, daß ein prozentisch molybdänärmeres Salz neben einem säurereicheren gebildet würde. Es sei gleich bemerkt, daß sich keinerlei experimentelle Belege für eine derartige Spaltung finden ließen. Nun muß aber noch eine zweite Möglichkeit in Betracht gezogen werden: Bildet beim allmählichen Neutralisieren einer wässrigen Ammonmolybdatlösung durch Alkali schon der erste Tropfen der zugesetzten Lauge Orthomolybationen (MoO_4'') oder werden die Hydroxylionen, zunächst so gut wie quantitativ zur Bildung eines molybdänsäureärmeren Polymolybdats verbraucht? Ist der letztere Fall realisiert, so werden, wenn nicht noch ein zweites und drittes Zwischenmolybdat im Gesamtverlaufe der Neutralisation sich bildet, Orthomolybationen (MoO_4'') erst dann in größerer Menge auftreten, wenn alles Ausgangsmolybdat in das (letztmöglichste) Zwischenmolybdat übergeführt ist. Umgekehrt werden dann beim Ansäuern einer Orthomolybdatlösung nicht schon vom ersten Beginn des Säure-

¹ *Z. anorg. Chem.* 46 (1905), 428.

zusatzes an die extremen Polymolybdate entstehen, sondern es werden sich intermediäre Polymolybdate als Zwischenstufen bilden.

Die in dieser Arbeit niedergelegten elektrochemischen Messungen zeigen nun, daß bei dem allmählichen Alkalisieren der Molybdatlösung mindestens ein, wahrscheinlich sogar zwei intermediäre Polymolybdate auftreten, ehe die Orthomolybdatstufe sich quantitativ bildet. Die prozentische Zusammensetzung und die Molekülgröße des ersten Zwischenproduktes läßt sich aus den Resultaten der hier folgenden Messungen ableiten, in der sich unmittelbar anschließenden zweiten Arbeit wird gezeigt werden, wie auch ein chemisch kinetisches Verfahren über die Molekülgröße dieses in Substanz nicht isolierten Zwischenmolybdats Auskunft gibt.

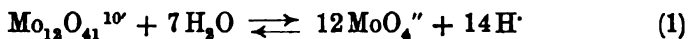
Nachweis eines „Zwischenmolybdats“.

Nach den Ergebnissen der folgenden Arbeit II ist die schon oben angedeutete Möglichkeit der Zerlegung des käuflichen Ammonmolybdats in einfachere Polymolybdatkomponenten mit großer Sicherheit auszuschließen, das Salz $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ muß also in normaler Weise ionisiert, aber im gewöhnlichen Sinne unzersetzt in der Lösung vorhanden sein. Durch die elektrolytische Dissoziation des Salzes werden nun (von den in kleineren Mengen auftretenden Molekülkategorien zunächst abgesehen) Ammoniumionen und eine vollständige Reihe von Komplexionen der allgemeinen Formel $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10-x}^{x-}$, in letzter Linie die Ionen $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ in der Lösung neben den undissoziierten Anteilen vorhanden sein. Es ist nun merkwürdig, daß die theoretisch zunächst sehr unwahrscheinliche Annahme, einer nahezu vollständigen Ionisation nach der Gleichung $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} = \text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 10(\text{NH}_4)^+$, in ihren quantitativen, hauptsächlich chemisch-kinetischen Konsequenzen (Arbeit II) sich sehr wohl bestätigt findet; ganz analog erwies es sich ja auch bei der vorhergehenden Arbeit über Chromate und Dichromate als zweckmäßig, die aktiven Massen der wirksamen Ionengattungen der stöchiometrischen Konzentration des betreffenden Salzes gleich zu setzen.¹ In diesem Sinne erscheint es gerechtfertigt, nur mit den Produkten der äußersten elektrolytischen Dissoziation, also mit alkalifreien Polymolybdatanionen zu operieren. Bei der allmählichen Neutrali-

¹ Auf die Gesamtheit dieser Erscheinungen soll später in anderem Zusammenhange eingegangen werden.

sierung von Ammoniumpolymolybdat können nun also zwei verschiedene Fälle auftreten:

I. Fall. Es treten im ganzen Verlaufe der Neutralisation außer der ursprünglichen Anionenart, deren Menge immer kleiner wird, nur Orthomolybationen auf. Der Mechanismus der Reaktion ist dann so zu denken, daß in der ursprünglichen Lösung eine Hydrolyse nach der Gleichung



einen bestimmten Wasserstoffionentiter liefert. Gibt man nun Natronlauge zu dieser Polymolybdatlösung, so werden die zugeführten Hydroxylionen die vorhandenen Wasserstoffionen abfangen und das Gleichgewicht (1) muß sich so verschieben, daß neue Mengen von $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ -Anionen hydrolytisch in Orthomolybationen übergeführt werden. Im Laufe der fortschreitenden Neutralisation wird also die Wasserstoffionenkonzentration von dem ursprünglichen relativ hohen Betrage um so weiter herabsinken, je mehr die MoO_4^{2-} -Ionen sich auf Kosten der anfangs weit überwiegenden Anionenwert $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ ansammeln. Die Konzentrationsabnahme der Wasserstoffionen erfolgt dann aber bis zum Schlusse der Reaktion, d. h. bis zur quantitativen Bildung von Orthomolybdat nach ein und demselben Gesetze, das sich aus der Anwendung des Massenprinzipes auf das Gleichgewicht (1) ergibt. Bezeichnet man nun die zu einem bestimmten Volum v Ammonmolybdatlösung zugesetzte Anzahl von Kubikzentimeter Natronlauge mit x und trägt man die zu verschiedenen x -Werten (Abszissemasse) gehörigen Werte von $[\text{H}^+]$ als Ordinaten in ein Diagramm ein, so wird man, wenn dieser Fall I tatsächlich physikalisch realisiert ist, eine vollkommen stetig zur x -Achse fallende Kurve $[\text{H}^+] = f(x)$ erhalten, die erst für den x -Wert der quantitativen Orthomolybdatbildung, der gleich m gesetzt sei, mit einem schroffen Knicke steil nach unten geht, weil von diesem Punkte an sich größere Mengen von freien Hydroxylionen in der Lösung ansammeln.

II. Fall. Die Überführung von $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ in Orthomolybation mittels Alkali erfolgt stufenweise über ein neues Zwischenmolybdat.¹ Den Resultaten der nachfolgenden Messungen vorausgreifend, sei angenommen, daß nur ein solches

¹ Von der am Schlusse dieser Arbeit angedeuteten Möglichkeit, daß noch ein zweites Zwischenmolybdat durchlaufen wird, sei hier zunächst abgesehen.

Zwischenmolybdat der Zusammensetzung $\text{Mo}_6\text{O}_{22}(\text{Me}')_8$ [$6\text{MoO}_3 + 4\text{Me}_2\text{O}$] während des Gesamtverlaufes der Neutralisierung durchlaufen wird. Streng theoretisch müssen dann in einer Ammoniummolybdatlösung stets die drei Anionenarten $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ und MoO_4'' gleichzeitig vorhanden sein; praktisch aber ergibt sich aus den folgenden experimentellen Tatsachen, daß bei höheren Konzentrationen an $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ der Betrag $[\text{MoO}_4'']$ stets sehr klein bleibt und daß umgekehrt eine größere molare Menge von MoO_4'' -Ionen höhere Werte von $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]$ in ein und derselben Lösung ausschließt. Mit anderen Worten, die Anionenart $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ duldet in größerer Konzentration neben sich entweder nur die Polymolybdat-ionen erster Art $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ oder nur Orthomolybdatationen MoO_4'' , aber nicht beide Anionenarten zugleich. Nur weil die Differenzierung dieser drei Molekulgattungen so scharf ist, hat sich das Zwischenmolybdat experimentell nachweisen lassen. Die Möglichkeit dieses Nachweises ergibt sich nun aus folgendem:

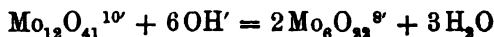
Löst man gewöhnliches Ammonmolybdat in Wasser, so wird eine hydrolytische Spaltung, wenn auch in kleinem Umfange, eintreten, die der Lösung geringe Konzentration an $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ - und Wasserstoffionen nach Maßgabe des Gleichgewichtes



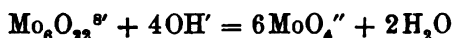
erteilt. Nun gibt man zu einem bestimmten Volumen der Lösung nach und nach Natronlauge, die stetig wachsende Anzahl x der zugesetzten Kubikzentimeter Natronlauge wird in die Abszissenachse eines neuen Kurvenbildes eingetragen. Die zugesetzten Hydroxylionen bringen die Wasserstoffionen immer mehr zum Verschwinden, die Lösung wird sich durch Verschiebung des Gleichgewichtes (2) nach rechts immer mehr an Zwischenmolybdat auf Kosten des ursprünglichen Polymolybdats anreichern. Mit wachsendem x wird dann die Wasserstoffionenkonzentration zunächst vollkommen stetig abnehmen, weil sie sich immer nach dem Gesetze

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2 [\text{H}']^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K_1 \quad (3)$$

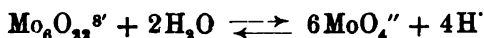
einstellt. Die jeweiligen Werte von $[\text{H}']$ werden als Ordinaten im entsprechenden x -Abszissenpunkte aufgetragen und man erhält eine vollkommen stetig zur x -Achse sinkende Kurve $[\text{H}'] = f(x)$. Wenn aber x den nach der stöchiometrischen Gleichung



geforderten Betrag n erreicht hat, so wird ein weiterer kleiner Zusatz von Lauge Orthomolybdaten erzeugen und der Wert von $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]$ wird daher plötzlich sehr stark abfallen. Dem entsprechend wird die $[\text{H}'] = f(x)$ -Kurve an der charakteristischen $x = n$ -Stelle eine starke Krümmung nach abwärts aufweisen und sofort darnach in geänderter Richtung weiterlaufen, weil nun ein neues Gesetz die Abhängigkeit $[\text{H}'] = f(x)$ regelt. Hat nämlich x den charakteristischen n -Wert überschritten, so werden nach der Umsetzungsgleichung



größere Mengen Orthomolybdat gebildet werden, und es wird das neue Gleichgewicht



die Konzentration der Wasserstoffionen bedingen. Nun, d. h. von dem Punkte $x = n$ an, erfolgt die Abnahme der $[\text{H}']$ -Werte nach dem neuen Gesetze

$$\frac{[\text{MoO}_4'']^6 [\text{H}']^4}{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]} = K_2 \quad (4)$$

wiederum stetig mit wachsendem x , aber nun für $x > n$ in anderem Tempo als vorher für $x < n$. Hat x den für quantitative Orthomolybdatbildung notwendigen Wert m erreicht (auf 1 $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}$ 14 OH'), so wird ein kleiner weiterer Zusatz der Lauge die Flüssigkeit (ammoniakalisch-)alkalisch machen, und die H' -Konzentration wird plötzlich stark sinken, die $[\text{H}'] = f(x)$ -Kurve im Punkte $x = m$ steil nach unten gehen. Liegen die Absolutwerte der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 genügend günstig, so erhält man in diesem Falle II im Gegensatz zu der von x bis m stetig gekrümmten $[\text{H}'] = f(x)$ -Linie des Falles I ein Kurvenbild, das außer dem Neutralisationsknick im Punkte $x = m$ auch noch einen zweiten Unstetigkeitspunkt für $x = n$ aufweist.

Nun läßt sich die fortschreitende Abnahme des Wasserstoffionentiters beim allmählichen Neutralisieren einer Ammonpolymolybdatlösung nach der Methode der Konzentrationsketten leicht zur Messung bringen. Polymolybdatlösungen verschiedenen Neutralisationszustandes umspülten Elektroden von platinieren Platin, an die gasförmiger Wasserstoff geleitet wurde, das Potential π dieser Wasserstoffelektroden verschiedener $[\text{H}']$ -Konzentration, bezogen auf eine passende nicht zu entfernt liegende Bezugselektrode wurde zur

Messung gebracht. Die Potentialdifferenz π ist nun abhängig von x , d. h. von dem Neutralisationszustand der Elektrodenlösung und alle Unstetigkeiten der $[H^+] = f(x)$ Kurve müssen sich gleichsinnig auch in der $\pi = f(x)$ -Kurve ausprägen. Tatsächlich zeigte nun die aus elektromotorischen Messungen konstruierte experimentelle $\pi = f(x)$ -Kurve außer der von vornherein selbstverständlichen Unstetigkeit für $x = m$ (vollständige Neutralisation) nach einem scharf ausgeprägten Knick zwischen o und m , aus dessen Lage $x = n$ auf die prozentische Zusammensetzung des Zwischenmolybdat zu schließen ist.

Experimentelle Bestimmung der $\pi = f(x)$ -Kurve.

Um die bei der allmählichen Neutralisation von Ammonpolymolybdat auftretenden Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration zur Messung zu bringen, wurde die folgende Versuchsanordnung gewählt. Als Elektrodengefäße dienten zwei Glaszylinder von 3.5 cm Durchmesser und ca. 20 cm Höhe; zwei Glasröhren waren in der Höhe 3 und 18 cm vom Boden angeschmolzen, zunächst horizontal verlaufend, dann senkrecht nach unten umgebogen, die unteren wie die oberen Ableitrohre der beiden genau gleichen Gefäße trugen Glashähne. In das offene, verjüngte Kopfende der Zylinder paßten Gummistopfen, durch deren eine Bohrung die bis zum Gefäßboden reichenden Gaszuleitungsrohre eingeführt wurden, die zweite Bohrung trägt jeweils das Glasrohr der Platinelektrode. Die beiden Platinelektroden (rechteckige Bleche 6:3 cm, S-förmig gerollt) werden vor jeder Messungsreihe frisch platinirt. Die beiden unteren Rohre werden nur bis zum Glashahn mit der verwendeten Polymolybdatlösung durch vorsichtiges Ansaugen gefüllt, und dann gibt man in die trockenen Zylinder genau bestimmte Volumen einer Ammonmolybdatlösung bekannten Gehaltes. Um eine definierte Bezugslektrode zu schaffen, setzt man dem Inhalte des einen der beiden Gefäße gleich eine gewisse Menge Natronlauge bekannten Gehaltes (etwa $m/10$ cem) zu (Elektrode I); die Gummistopfen werden nun luftdicht eingesetzt, wonach die Platinelektroden etwa bis zu 1 cm ihrer Höhe in die Flüssigkeiten eintauchen müssen. Die beiden oberen Glasrohre, deren Hähne offen sind, münden in kleine Wasserverschlüsse.

Ein kleines mit der (zu den Versuchen verwendeten) Molybdatlösung gefülltes Becherglas, in das die beiden unteren Glasrohre eintauchen, stellt die leitende Verbindung zwischen den beiden Elektrodenflüssigkeiten her, danach kann zur ersten Messung geschritten werden. Während die unteren Hähne geschlossen bleiben,

leitet man von oben her Wasserstoffgas, das aus Zink und Salzsäure entwickelt, Waschflaschen mit alkalischem Permanganat und konzentrierter Schwefelsäure passiert, an die Elektroden und von da durch die oberen Wasserverschlüsse ins Freie. Wenn die Luft aus den Apparaten verdrängt ist und Lösung und Elektroden sich mit Wasserstoff gesättigt haben, schließt man zunächst die beiden Klemmschrauben der zu den Einleitungsrohren führenden Schläuche, dann die beiden oberen Hähne; sofort darnach öffnet man die unteren Hähne und mißt die elektromotorische Kraft der Wasserstoffionenkonzentrationskette nach der Kompensationsmethode. Da Potentialdifferenzen von nur wenigen Zentivolt zur Messung gelangen, zeigt man die der unbekannten E.M.K. entgegenwirkenden Spannungen von einer 1 m langen Brücke mit 2.53Ω ab, die mit 20.0Ω Vorschaltwiderstand den Schließungskreis eines Akkumulators bildet. Die dann bei 22.53Ω äußerem Widerstand vorhandene Klemmenspannung des Akkumulators π_0 Volt wird an einem Präzisionsvoltmeter abgelesen. Nullinstrument war ein Kapillarelektrometer mit vertikalem Quecksilberfaden, das Ablesungen bis auf ± 0.2 Millivolt erlaubte. War bei eingetretener Kompensation die Brückenstellung

l cm, so ist $\pi = \frac{l}{100} \cdot \frac{2.53}{22.53} \cdot \pi_0$ Volt. Ist der erste π -Wert konstant geworden, so schließt man sofort die unteren Hähne und fügt der Flüssigkeit der Elektrode I, $x = 2$ ccm einer passend gewählten Ätzlauge zu, die man bei gelüftetem Gummistopfen mittels einer Kapillarpipette einbläst. Die Elektrode I bleibt jetzt wie bei den folgenden Zusätzen zu II unverändert. Elektrode I wird nun wieder mit Wasserstoffgas nachgesättigt und es wird nun bei geöffneten unteren Hähnen (Klemmschrauben und obere Hähne wurden vorher geschlossen) die neue E.M.K. π abgelesen. Man setzt nun neuerdings 2 ccm der Lauge zur Flüssigkeit in Elektrode II, mißt nach einigem Durchleiten von Wasserstoff den wiederum geänderten Wert π , der nun dem Werte $x = 4$ entspricht. Diese Zusätze von je 2 ccm der Lauge werden fortgesetzt, bis im ganzen mehr als $x = m$ ccm zugefügt sind, wo m der vollständigen Bildung von Orthomolybdat entspricht, nach jedem Zusätze von Lauge wird nach vollzogener Sättigung mit Wasserstoff die E.M.K. π abgelesen.

Durch die Flüssigkeit von Elektrode I, die in ihrer H-Konzentration unverändert bleibt, streicht während der ganzen Versuchsreihe ein langsamer Strom von Wasserstoff, der natürlich während der Potentialmessung abgestellt wird. Es sei bemerkt,

dafs die einzelnen Ablesungen der E.M.K. immer von beiden Beobachtern unabhängig ausgeführt wurden, die zwei so erhaltenen π -Werte stimmten oft bis auf ± 0.2 Millivolt überein, in den folgenden Tabellen ist stets das Mittel der beiden Messungen angegeben. Schwankende und unsichere π -Werte wurden nur für $x = 0$, also wenn unveränderte Polymolybdatlösungen gemessen wurde, erhalten und auch dann, wenn durch das stete Nachspülen von Natronlauge die Flüssigkeit in II die Platinelektrode bis nahe zum oberen Rande bedeckte; die Platinelektrode mußte also stets mit einem beträchtlichen Flächenanteile in den freien Gasraum tauchen. Deshalb mußte zuweilen, als auf etwa 30.0 ccm Molybdatlösung ca. 30 ccm Lauge zugeführt waren, der Versuch abgebrochen werden. Es wurden dann 15.0 ccm Molybdatlösung neu eingefüllt und dann die noch notwendigen Zusätze und Ablesungen ausgeführt. Es ist unten in den Tabellen stets vermerkt, wenn die Neufüllung notwendig war.

Die Platinierung der Elektroden muß so wirksam sein, dafs beim Einleiten von H_2 rasch eine schöne Blaufärbung eintritt, herrührend von einer geringfügigen Reduktion der Molybdate (zu kolloidalem Mo_3O_8 ?) durch H_2 , die erst durch die katalytische Wirkung des Platinschwarzes ermöglicht wird.

Versuch I

Die zu den folgenden Versuchen notwendige Polymolybdatlösung wurde durch Auflösen von 61.34 g reinen Ammonmolybdate der Formel $Mo_{12}O_{41}(NH_4)_{10} + 7H_2O$ (JUNIUS) zum Volum 1 l hergestellt. Die Molybdänbestimmung in einem aliquoten Teile der Lösung zeigte, dafs das verwendete Salz etwas verwittert war, die Analyse ergab nämlich nicht die berechnete molare Konzentration $61.34/2114 = 0.0290$, sondern $0.02936 \frac{\text{g-Mol } Mo_{12}O_{41}(NH_4)_{10}}{\text{Liter}}$.

Elektrode I (konstante Bezugselektrode). 20.0 ccm Polymolybdatlösung 0.02936 molar + 10.0 ccm H_2O + 4.0 ccm NaOH 0.1815 molar.

Elektrode II. $v = 30.0$ ccm Polymolybdat der Molarität $0.01957 = \frac{2}{3} \cdot 0.02936$ gemischt mit x ccm NaOH der molaren Konzentration $b = 0.1815$.

In den Tabellen ist die gefundene E.M.K. π mit + eingeführt, wenn Elektrode II positiver Pol, mit —, wenn Elektrode II negativer Pol in der Kombination mit Elektrode I war.

Tabelle 1.

x ccm NaOH	π (Millivolt)	x ccm NaOH	π (Millivolt)
4	+15.3	20	-21.8
6	+2.2	24	-25.4
8	-2.7	28	-29.4
10	-6.1	28	-29.0*
12	-10.6	32	-26.0
14	-14.4	36	-30.1
16	-18.0	40	-50.1
18	-19.5	42	-148

* Neue Fällung.

Versuch II.

Elektrode I (konstante Bezugselektrode). $v = 30.0$ Polymolybdatlösung 0.0196 molar, + 2 ccm NaOH 0.198 normal.

Elektrode II. $v = 30.0$ ccm Polymolybdatlösung der Molarität $a = 0.0196$ gemischt mit x ccm NaOH-Lösung der Molarität $b = 0.198$.

Tabelle 2.

x ccm NaOH	π (Millivolt)	x ccm NaOH	π (Millivolt)
0	+17.7	20	-20.9
2	+3.6	22	-22.0
4	+0.7	26	-23.7
6	-3.5	30	-26.7
8	-7.2	30	-22.9
10	-9.6	34	-25.4
12	-12.5	38	-29.0
14	-15.7	40	-34.6
16	-17.0	42	-127
18	-18.7	44	-168

Versuch III.

Elektrode I (konstante Bezugselektrode). 40.0 ccm Polymolybdatlösung 0.01468 mol.

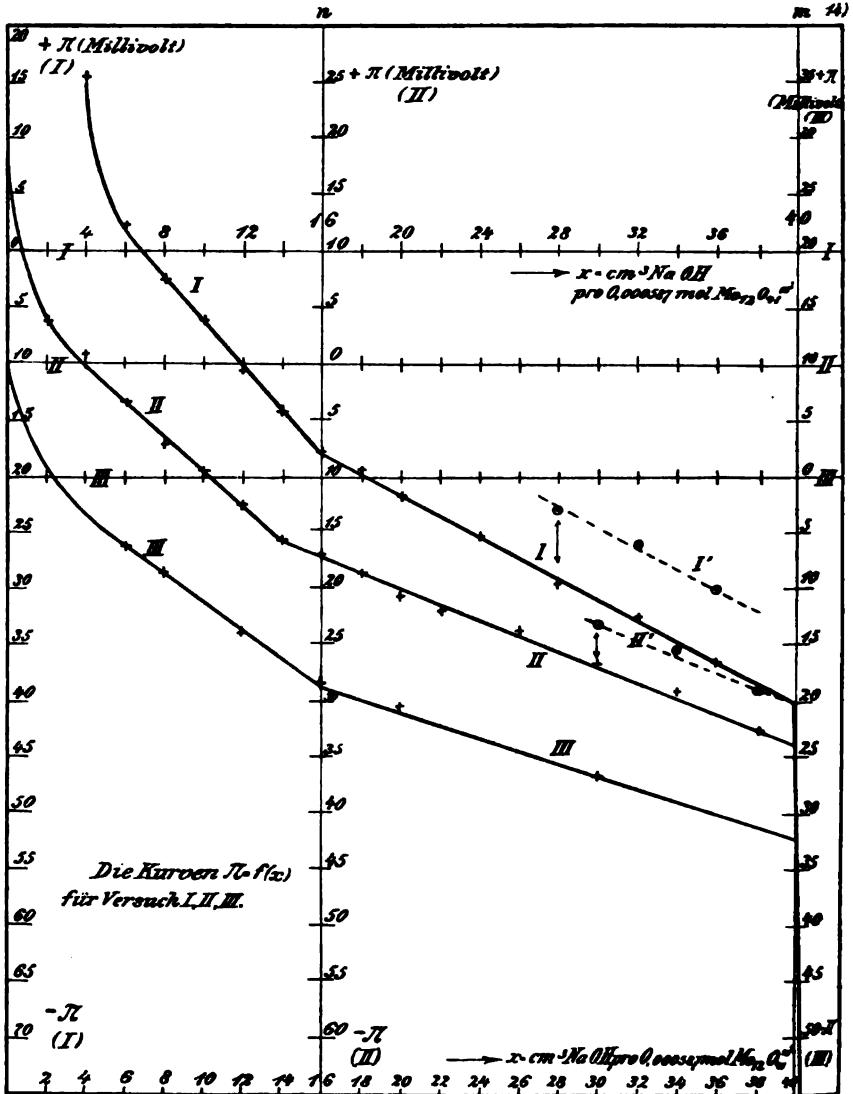
Elektrode II. $v = 40.0$ ccm Polymolybdatlösung $a = 0.01468$ mit x ccm NaOH $b = 0.198$.

Tabelle 3.

x ccm NaOH	π (Millivolt)	x ccm NaOH	π (Millivolt)
0	+10.0	20	-20.5
6	-6.4	30	-26.8
8	-8.8	40	-41.4
12	-13.9	50	-205
16	-18.7		

Die Zusammensetzung des Zwischenmolybdata.

In der untenstehenden Figur sind die sämtlichen Messungsergebnisse von Versuch I, II und III graphisch wiedergegeben; in



den Kurven I und II sind die von $x = 28$ bzw. $x = 80$ an erhaltenen π -Werte um einen konstanten Betrag nach abwärts gerückt,

bei Versuch III ist eine ähnliche Korrektur schon in der Zahlen-Tabelle angebracht.

Wie man sieht, liegen die in das Diagramm eingetragenen π -Werte, wenn man von den zu ganz kleinen x -Zahlen zugehörigen absieht, sehr nahe auf geraden Linien. Aber die Geraden, die die Punkte mit $x = 4$ bis $x = 16$ verbindet, zeigen ganz andere Neigung wie die Verbindungslinien der folgenden Punkte mit $x = 16$ bis $x = 40$, alle drei Kurvenbilder weisen für die Abszissen $x = 14$ bis 16 einen scharfen Knick auf, der nach den Ausführungen des Vorhergehenden auf ein bei der Neutralisierung intermediär auftretendes neues Polymolybdat hindeutet.

Die prozentische Zusammensetzung dieses Polymolybdates läßt sich nun aus der relativen Lage des Mittelknickepunktes zum Endknickepunkt der vollständigen Orthomolybdatbildung folgendermaßen ableiten.

Die drei Linienzüge wenden sich bei der Abszisse $x = 40$ fast senkrecht nach unten, die zur Konstruktion dieser fast senkrechten Stücke dienenden Punkte konnten in das obige Diagramm nicht mehr eingetragen werden. Die fast senkrechte Neigung dieser untersten Kurvenstücke beweist, daß hier die H-Konzentration mit wachsendem x rapid fällt, daß also von $x = 40$ an freie Hydroxylionen in größerer Menge sich in der Lösung ansammeln. Nach der Theorie müßte diese der quantitativen Orthomolybdatbildung entsprechende Unstetigkeit bei Versuch II auftreten, wenn auf die eingefüllte Polymolybdatmenge die $5.87 \cdot 10^{-4}$ Mol. $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ beträgt, nach Gleichung (1) $14 \cdot 5.87 \cdot 10^{-4}$ Mol. NaOH zugesetzt sind. Da die Normalität der zugesetzten Lauge $b = 0.198$ war, so muß für

$$x = \frac{14 \cdot 5.87 \cdot 10^{-4}}{0.198 \cdot 10^{-3}} = \frac{14 \cdot 5.87}{1.98} = 41.5$$

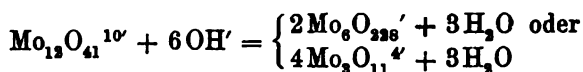
der zweite Knick verwertet werden, während er im Versuche schon bei $x = 40$ auftrat. Diese Differenz ist wohl folgendermaßen zu erklären.

Um die einzelnen Potentialmessungen möglichst einander vergleichbar zu machen, wurden sie soweit als möglich mit Beibehaltung ein und derselben Molybdatfüllung durchgeführt. Die deshalb gewählte einfache Apparatur hat nun den Nachteil, daß bei jeder einzelnen π -Messung, trotzdem Klemmschraube des Zuleitungsrohres und „oberer Hahn“ geschlossen bleiben, beim Öffnen des unteren Hahnes infolge des nicht zu vermeidenden hydrostatischen Über-

druckes, eine kleine Menge der Versuchslösung in das Verbindungsgefäß austritt. Die nun neuerdings zugesetzte Lauge findet dann nicht mehr genau dieselbe Molybdatmenge vor, auf die sich die Rechnungen beziehen, und jede einzelne π -Messung (in Betracht kommen ca. 4 Ablesungen) wird diesen Fehler um einen mehr konstanten Betrag vermehren. Die vollständige Neutralisation wird also wegen dieses Molybdatverlustes schon mit einer kleineren Menge Natronlauge zu erzielen sein, d. h. der Neutralisationsknickpunkt wird früher auftreten als er theoretisch zu erwarten ist. Aus demselben Grunde wird auch die mittlere Unstetigkeit (erreicht nach ca. 5 Messungen) früher auftreten als erwartet, und es ist daher vorzuziehen, die experimentell bestimmten Lagen der Unstetigkeiten zu vergleichen, von den theoretisch berechneten $x = m$ Endwerten aber abzusehen.

Bei Versuch I ist $n = 16$ ccm; $m = 40$ ccm. Nun ist die zur vollständigen Neutralisierung ($m = 40$) von 1 Mol. $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ notwendige Laugenmenge (nach $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'} + 14\text{OH}' = 12\text{MoO}_4'' + 7\text{H}_2\text{O}$) $= 14$ Mol. OH' , damit 1 Mol. $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ den Neutralisationszustand $x=n=16$ erreicht, sind also nach $16:40 = x:14$ $x = 16 \cdot \frac{14}{40} = 5.6$ Mol. OH' notwendig. Die elektrochemischen Versuche zeigen also, daß bei der Neutralisierung von Ammonpolymolybdat dann eine Unstetigkeit auftritt, wenn auf 1 Mol. $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ 6 Mol. $(\text{OH})'$ verbraucht sind.

Im ersten Stadium der Neutralisation spielt sich also der Vorgang



ab, und erst wenn auf 1 $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ mehr als 6 Mol. OH' zugesetzt sind, werden Orthomolybationen durch Zersetzung des Zwischenmolybdats gebildet. Die Existenz des mittleren Knickes in den Kurvenzügen I, II und III beweist zunächst quantitativ das Auftreten eines Zwischenmolybdats. Die relative Lage dieser Unstetigkeit zum Neutralisationsknickpunkte führt für das intermediäre Molybdat zu der empirischen Zusammensetzung $3\text{MoO}_3 + 2(\text{Me}')_2\text{O}$, wobei zunächst unentschieden bleibt, ob die Anionen des neuen Salzes die

¹ In diesem Sinne hätte das Gasvolum der Elektrodengefäße kleiner gewählt werden sollen, als es geschehen ist.

Molekülgröße $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$ oder $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ besitzen. Die Ergebnisse einer anschließenden Berechnung, besonders aber die in der folgenden chemisch-kinetischen Arbeit II niedergelegten Tatsachen haben auch über das Molekulargewicht der neuen Anionenart Auskunft gegeben, es konnte zwischen den beiden möglichen Formulierungen zugunsten der höheren molaren Anionenart $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$ entschieden werden.

Abnahme der $[\text{H}^+]$ -Konzentration mit fortschreitender Neutralisierung.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß schon aus der Neigung des ersten Stückes der $\pi = f(x)$ -Kurven die Existenz eines Zwischenmolybdates obiger Zusammensetzung abgeleitet werden kann. Die in den Tabellen und Kurven niedergelegten Potentialmessungen genügen nicht, um die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 (S. 72, 70) zahlenmäßig zu berechnen, weil die π -Werte nicht auf eine Wasserstoffelektrode bekannter $[\text{H}^+]$ -Ionenkonzentration bezogen sind. Dagegen sind sie hinreichend, um das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentrationen in zwei Lösungen verschiedenen Neutralisationsgrades zu ermitteln. Da nun dieses Verhältnis von der Dimension der Konstanten K_1 (und K_2) abhängig ist, so kann man indirekt aus dem Werte $-\frac{d\pi}{dx}$ auf die Zusammensetzung des Zwischenmolybdates wie folgt schließen.

Wir betrachten zwei Neutralisationsstadien in Versuch II.

1. $v = 30$ ccm Polymolybdatlösung der Konzentration $a = 0.0196$ versetzt mit $x = 4.0$ ccm NaOH der Konzentration $b = 0.198$. Gefunden Potential $\pi_1 = -0.0003$ Volt (aus der genauen Kurvenzeichnung).

2. $v = 30$ ccm Polymolybdatlösung mit $a = 0.0196$, $+x = 12.0$ ccm NaOH mit $b = 0.198$. Gefunden Potential $\pi_2 = -0.0125$ Volt.

Daher ist das Verhältnis der beiden Wasserstoffionenkonzentrationen $[\text{H}^+]_1$ und $[\text{H}^+]_2$ zu berechnen nach der Konzentrationskettengleichung:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.00122 = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = 0.059 \log \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2}$$

(die Temperatur war $22-23^\circ$).

Daher $\log \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = 0.207$ (experimentell gefunden).

Wenn die oben vertretene Ansicht richtig ist, daß von $x = 0$ bis $x = 16$ die Anionenart $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ auftritt, so muß für jeden dazwischenliegenden x -Wert das Gesetz [Gleichung (3), S. 96]

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2 [\text{H}']^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K_1$$

gelten.

Nun ist nach der stöchiometrischen Umsetzungsgleichung $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'} + 6\text{OH}' = 2\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'} + 3\text{H}_2\text{O}$ allgemein

$$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = \frac{v}{v+x} \cdot a - \frac{1}{6} \cdot \frac{x}{v+x} \cdot b; [\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}] = \frac{1}{3} \cdot \frac{x}{v+x} \cdot b.$$

Bei 1. wird für $x = 4$: $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = 0.0134$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}] = 0.00776$, bei 2. wird für $x = 12$: $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = 0.00457$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}] = 0.01885$.

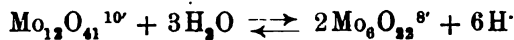
Man hat demnach

$$1. \frac{0.00776^2 \cdot [\text{H}']_1^6}{0.0134} = K_1; 2. \frac{0.01885^2 \cdot [\text{H}']_2^6}{0.00457} = K_1 \quad \text{also}$$

$$\frac{[\text{H}']_1^6}{[\text{H}']_2^6} = \frac{0.01885^2 \cdot 0.0134}{0.00776^2 \cdot 0.00457} \quad \text{oder} \quad 6 \log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = \log 17.32 = 1.23862.$$

Schließlich wird $\log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = \frac{1}{6} \cdot 1.239 = 0.2065$ [theoretisch berechnet].

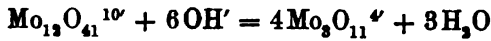
Aus der Neigung der Kurve für $\pi = f(x)$ ergibt sich also $\log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = 0.207$, während der Vorgang $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'} + 6\text{OH}' = 2\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'} + 3\text{H}_2\text{O}$ den Wert $\log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = 0.2065$ verlangt. Durch diese sehr gute Übereinstimmung ist also gezeigt, daß nur ein hydrolytisches Gleichgewicht der Art



die experimentell beobachtete Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration vor dem ersten Knicke erklären kann, und damit ist eine neue Stütze dafür gewonnen, daß ein Zwischenmolybdat der angegebenen Molybdatformel bei der allmählichen Neutralisation des käuflichen Ammonmolybdats auftritt.

Die beiden hier diskutierten Potentialmessungen genügen sogar, um die oben angenommene Molekülgröße des Zwischenmolybdatanions zu bestätigen. Wenn man die relative Lage

des Zwischenknickpunktes zum Endknickpunkte der vollständigen Orthomolybdatbildung allein ins Auge faßt, so würde zunächst auch die Neutralisationsgleichung



dem beobachteten Verhältnis $n : m = 16 : 40$ genügen. Dann würde von $x = 0$ bis $x = 16$ das Gleichgewicht



gelten, und es müßte stets die Bezeichnung

$$\frac{[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}]^4 [\text{H}^{\cdot}]^6}{\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}} = K$$

erfüllt sein. Dann würde in Versuch II

$$1. \text{ für } x = 4 \quad [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = 0.01341; \quad [\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}] = 2 \cdot 0.00776$$

$$\text{und } [\text{H}^{\cdot}]_1^6 = \frac{K \cdot 0.01341}{16 \cdot 0.00776^4} \text{ werden;}$$

$$2. \text{ für } x = 12 \quad [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = 0.00457; \quad [\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}] = 2 \cdot 0.01885$$

$$\text{und } [\text{H}^{\cdot}]_{16} = \frac{K \cdot 0.00457}{16 \cdot 0.01885^4} \text{ werden.}$$

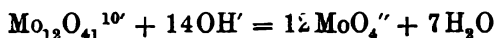
$$\text{Dann wäre } \frac{[\text{H}^{\cdot}]_1^6}{[\text{H}^{\cdot}]_{16}^6} = \frac{0.01885^2 \cdot 0.0134}{0.00776^2 \cdot 0.00457} \cdot \frac{0.01885^2}{0.00776^2}$$

$$\text{und } \log \frac{[\text{H}^{\cdot}]_1^6}{[\text{H}^{\cdot}]_{16}^6} = \frac{1}{6} \cdot 1.23862 + \frac{1}{3} \log 2.43 = 0.2065 + 0.1285 = 0.335.$$

Da also bei Annahme des einfacheren Anions $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$ $\log \frac{[\text{H}^{\cdot}]_1}{[\text{H}^{\cdot}]_2} = 0.335$ sein müßte, während das Experiment $\log \frac{[\text{H}^{\cdot}]_1}{[\text{H}^{\cdot}]_2} = 0.207$ ergibt, so ist für das neue Anion die Doppelformel $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ vorzuziehen, denn nur bei dieser Molekülgröße des Zwischenanions findet Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte von $\log \frac{[\text{H}^{\cdot}]_1}{[\text{H}^{\cdot}]_2}$ (0.207 und 0.206) statt.

Die Neigung der Anfangsgraden $\pi = f(x)$ in Versuch II beweist aber auch, daß Orthomolybationen im ersten Neutralisationsgebiete noch nicht in größerer Menge auftreten können, d. h. daß notwendig irgend ein Zwischenmolybdat in dem oft erörterten Sinne

während der Neutralisation den Übergang von $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ in MoO_4'' vermitteln muß. Die Annahme, daß vom ersten Beginn der Neutralisation an der Vorgang



einsetzt, führt zu der Beziehung

$$\frac{[\text{MoO}_4'']^{12}[\text{H}']^{14}}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K.$$

Dann wird (Versuch II)

$$1. \text{ für } x = 4 \quad [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = \frac{v}{v+x} \cdot a - \frac{1}{14} \frac{x}{v+x} \cdot b = 0.01563$$

$$[\text{MoO}_4''] = \frac{12}{14} \cdot \frac{x}{v+x} \cdot b = 0.01997;$$

$$2. \text{ für } x = 12 \quad [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}] = 0.00996; \quad [\text{MoO}_4''] = 0.0444.$$

$$\text{Daraus folgt } \frac{[\text{H}']_1^{14}}{[\text{H}']_2^{14}} = \frac{0.01563 \cdot 0.0444^{12}}{0.00996 \cdot 0.01997^{12}}.$$

$$\text{Daher } 14 \log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = 12 \cdot \log \frac{0.0445}{0.01997} + \log \frac{0.01563}{0.00996}$$

$$\text{und } \log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = \frac{6}{7} \cdot 0.3476 + \frac{1}{14} \cdot 0.1957 = 0.312,$$

während das Experiment $\log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2} = 0.207$ ergab.

Diese Ungleichheit zeigt, daß eine direkte Überführung von $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ in Orthomolybdat bei der Neutralisation auszuschließen ist.

Bei Versuch I wurde eine Natronlauge der Konzentration $b = 0.1815$ gewählt, und die erste Gerade der $\pi = (f)(x)$ -Kurve ist daher steiler zur x -Achse geneigt als die entsprechende Gerade des Versuches II. Auch hier zeigen die gefundenen und berechneten Werte von $\log \frac{[\text{H}']_1}{[\text{H}']_2}$ gute Übereinstimmung:

Versuch II. 1. $v = 30.0$ ccm Polymolybdatlösung mit $a = 0.0196$, $+x = 6.0$ ccm NaOH mit $b = 0.1815$, $\pi_1 = +0.0015$ Volt (aus der Kurvenzeichnung);

2. $v = 30.0$ ccm Polymolybdatlösung mit $a = 0.0196$, $+x = 14.0$ ccm NaOH mit $b = 0.1815$, $\pi_2 = -0.0143$ Volt (aus der Kurvenzeichnung);

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.0158 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}.$$

Daher $\log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{0.0158}{0.059} = 0.268$ (experimenteller Wert).

Bei 1. ist $[Mo_{12}O_{41}^{10-}] = \frac{v}{v+x} \cdot a - \frac{1}{6} \frac{x}{v+x} \cdot b = 0.01129$; $[Mo_6O_{22}^{8-}] =$

$$\frac{1}{3} \frac{x}{v+x} \cdot b = 0.01008. \quad \text{Daher } [H^+]^6 = \frac{K_1 \cdot 0.01129}{0.01008^2}.$$

Bei 2. ist $[Mo_{12}O_{41}^{10-}] = 0.00124$, $[Mo_6O_{22}^{8-}] = 0.02424$;

$$[H^+]^6 = \frac{K_1 \cdot 0.00124}{0.02424^2}.$$

Es wird daher $6 \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \log \frac{0.01129 \cdot 0.02424^2}{0.00124 \cdot 0.01008^2} = 1.717$

oder $\log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{1}{6} \cdot 1.717 = 0.286$ (theoretischer Wert).

Auch hier stimmen Theorie und Versuch bis auf 6% überein, die Abweichung ist nicht im Sinne der Ausführungen von S. 80 zu erklären. Aber auch hier sind die zwei anderen oben erörterten Möglichkeiten mit genügender Sicherheit ausgeschlossen; würde das Zwischenmolybdat in der Form $Mo_8O_{11}^{4-}$ auftreten, so wäre der Theorie nach

$$\log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = 0.286 + \frac{1}{6} \log \frac{0.02424^2}{0.01008^2} = 0.413,$$

während der Versuch für den Logarithmus des Konzentrationsquotienten den Wert **0.268** lieferte.

So ergaben also die elektrochemischen Messungen dieser Arbeit, daß bei der Alkalisierung von Lösungen des käuflichen Ammonpolymolybdats mindestens ein Zwischenstadium durchlaufen wird. Die prozentische Zusammensetzung dieses Zwischenmolybdats läßt sich aus der Lage des ersten Knickpunktes der $\pi = f(x)$ -Kurven ableiten, die Neigung der Anfangsgeraden dieser Linienzüge zur x -Achse gibt Aufschluß über die Molekülgröße des Zwischenanions, das nun die Formel $Mo_6O_{22}^{8-}$ erhält.

Die Existenz eines zweiten Zwischenmolybdates verrät sich zwar nicht durch eine neue Unstetigkeit in den Potentialkurven, es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, daß der geringe Wert von $-\frac{d\pi}{dx}$, der nach Erreichung des ersten Knickes sich einstellt, für das intermediäre Auftreten einer zweiten Stufe spricht. Die molekulare Formel dieses hier nur angedeuteten zweiten Zwischenanions soll in einer späteren Arbeit klargelegt werden.

München, Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.

Zur Kenntnis der Polymolybdate II.

Einwirkung des Jodid-Jodat-Gemenges auf Ammonmolybdat.

Von

J. SAND und F. EISENLOHR.

In der vorhergehenden Untersuchung sind elektrochemische Messungen mitgeteilt, die einen Einblick in den Dissoziationszustand einer wässerigen Lösung des käuflichen Ammonpolymolybdats gewährt haben. Es liefs sich zeigen, dafs in einer Lösung des Salzes $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} + 7\text{H}_2\text{O}$ eine hydrolytische Spaltung anzunehmen ist, die aber nicht Orthomolybationen, sondern die Anionen $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ eines neuen, weniger komplizierten Polymolybdats liefert. In der folgenden chemisch kinetischen Arbeit wurde nun das Auftreten des hydrolytischen Gleichgewichtes



auf einem ganz anderen, von den elektrischen Messungen unabhängigen Wege neuerdings sicher gestellt, und es konnte die angenommene Molekularformel des Zwischenmolybdatanions bestätigt, vor allem aber der Zahlenwert der Konstanten des obigen Gleichgewichtes

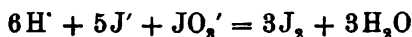
$$K_1 = \frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2[\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} \quad (2)$$

berechnet worden. Dieselbe Methode, die in der vorhergehenden Arbeit über Chromate und Dichromate dazu gedient hatte, die hydrolytische Spaltung des Dichromations quantitativ zu untersuchen, führte auch hier zum Ziel. Mischt man die Lösungen der drei Salze käufliches Ammonmolybdat, Kaliumjodid und Kaliumjodat zusammen, so wird freies Jod gebildet, zunächst mit relativ grosser, dann aber mit rasch kleiner werdender Reaktionsgeschwindigkeit.

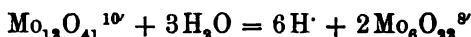
Das kinetische Bild des Gesamtvorganges konnte auch hier in einer Integralformel zusammengefaßt werden, deren experimentell festgestellte Konstante dann die gewünschte Hydrolysenkonstante K_1 lieferte.

In einer Ammonpolymolybdatlösung, die gleichzeitig Jodid und Jodat enthält, werden sich folgende Vorgänge abspielen.

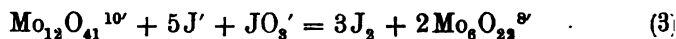
Die hydrolytische Spaltung des Anions $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}$ erteilt nach Gleichung (1) der Lösung eine bestimmte, wenn auch geringe Wasserstoffionenkonzentration, und es wird nun die Reaktion



mit einer Geschwindigkeit einsetzen, die den eben vorhandenen Werten von $[\text{H}^+]$, $[\text{J}']$ und $[\text{JO}_3']$ entspricht. Durch diese Jodbildung verschwinden nun Wasserstoffionen, das Gleichgewicht (1) verschiebt sich nach rechts, indem neue H^+ -Ionen nach der Gleichung



nachgeliefert werden. Zusammengezogen wird also die stöchiometrische Umsetzungsgleichung



erhalten. Je mehr also die Jodbildung fortschreitet, desto mehr wird die Menge des Zwischenanions $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ sich auf Kosten der ursprünglichen Anionart vermehren, und die Konzentration der Wasserstoffionen wird immer kleiner werden, weil sie immer nach der Gleichung (2) dem Werte

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1^{1/2} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]^{1/2}}{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^{1/2}}$$

entsprechen muß. Da nun also die Werte von $[\text{J}']$ und $[\text{JO}_3']$ infolge der Gesamtreaktion (3) abnehmen, und der Wasserstoffionwert $[\text{H}^+]$ nach (3) und (2) mit fortschreitender Jodbildung immer kleiner wird, so muß die Geschwindigkeit der Jodbildung rasch abnehmen, weil in jedem Augenblicke die oft bestätigte DUSHMANSche Differentialgleichung

$$\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = k[\text{H}^+]^2[\text{J}']^2[\text{JO}_3'] \quad (4)$$

gültig bleibt.

In einer Lösung sei im Momente der Mischung ($t = 0$)

$$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]_0 = A; [\text{JO}_3']_0 = B; [\text{J}']_0 = C \text{ (g-Mol/Liter).}$$

Nach t Min. haben sich x g-Mol/Liter J_2 , oder exakter ausgedrückt, x g-Mol/Liter J_2' gebildet, in diesem Zeitmomente gelten dann nach Gleichung (3) und bei Berücksichtigung des Nebenprozesses $3J_2 + 3J' = 3J_2'$ die Zeitkonzentrationen

$$[Mo_{12}O_{41}^{10}]_t = A - \frac{1}{3}x; [JO_3']_t = B - \frac{1}{3}x; [J']_t = C - \frac{2}{3}x;$$

$$[Mo_6O_{23}^{8'}]_t = \frac{2}{3}x.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration läßt sich dann nach Maßgabe von (2) berechnen, es wird

$$[H^+]_t^3 = \frac{K_1^{1/2} \cdot [Mo_{12}O_{41}^{10}]_t^{1/2}}{[Mo_6O_{23}^{8'}]_t^{2/3}} = \frac{K_1^{1/2} (A - \frac{1}{3}x)^{1/2}}{(\frac{2}{3}x)^{2/3}}.$$

Wieder wählt man die Ausgangskonzentrationen A, B, C , über die man ja frei verfügen kann, im Interesse der nachfolgenden Integration möglichst günstig, nämlich so, daß $3A = 3B = \frac{2}{3}C = D$ wird, dann ergibt Einsetzen in (4) die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot (\frac{1}{3})^{1/2} \cdot (\frac{2}{3})^{2/3} \cdot (D - x)^{1/2} (D - x)^2}{(\frac{2}{3})^{2/3} \cdot x^{2/3}} =$$

$$= \frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{2/3} \cdot 3^{2/3}} \cdot \frac{(D - x)^{5/2}}{x^{2/3}}.$$

Setzt man noch

$$\frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{2/3} \cdot 3^{2/3}} = k', \quad (5)$$

so wird

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(D - x)^{5/2}}{x^{2/3}}, \quad (6)$$

die nun experimentell zu bestätigende Differentialgleichung.

Das Auftreten gebrochener Potenzen zieht natürlich eine etwas schleppende Integralformel nach sich. Man setzt $D - x = y$, wonach $k' \cdot dt = -dy \frac{(D - y)^{5/2}}{y^{2/3}}$ wird. Zerlegt man nun $(D - y)^{5/2}$ nach dem binomischen Satze in eine unendliche Reihe von Summanden, die man einzeln mit $y^{2/3}$ dividiert, so folgt durch Integration

$$\frac{3}{7} D^{5/2} y^{-2/3} - \frac{1}{2} D^{3/2} y^{-1/3} - \frac{1}{3} D^{1/2} y^{1/3} + \frac{2}{27} D^{-1/2} y^{2/3} + \frac{7}{405} D^{-3/2} y^{4/3} +$$

$$+ \frac{7}{1800} D^{-5/2} y^{5/3} + \dots = k' t + \text{konst.}$$

Man setzt nun noch den gemeinsamen Faktor $D^{-1/2}$ vor eine gemeinsame Klammer, führt die Nullbedingung ($t = 0, y = D$) ein und erhält als Schlufsformel

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{D^{1/2}} \left[\frac{2}{3}(x^{3/2} - 1) - \frac{1}{2}(x^{5/2} - 1) - \frac{1}{3}(x^{7/2} - 1) + \frac{2}{27}(x^{9/2} - 1) + \right. \\ \left. \frac{7}{540}(x^{11/2} - 1) + \frac{7}{720}(x^{13/2} - 1) + \frac{1}{18540}(x^{15/2} - 1) \right], [\text{Formel I}]$$

wenn man der Einfachheit halber den Wert $\frac{D}{D-x} = \frac{D}{y} = x$ setzt.

Die Berechnung von k' aus zusammengehörigen Werten von t und x der Versuche nach der obenstehenden Formel I ist nun zwar ziemlich zeitraubend, trotzdem man die noch folgenden Glieder mit $x^{-11/2}$, $x^{-13/2}$ usw. vernachlässigen kann, die Reihe ist bei $x^{-11/2}$ schon genügend konvergent geworden. Die Berechnungen haben aber ergeben, daß Formel I das experimentell gefundene Feld $\frac{dx}{dt} = f(t, D)$ in vorzüglicher Weise zum Ausdruck bringt, die berechneten k' -Werte zeigen in den einzelnen Versuchsreihen sehr gute Konstanz, jedenfalls aber keinen merklichen Gang, und auch die für verschiedene D -Werte gefundenen k' -Zahlen zeigen untereinander genügende Übereinstimmung. Durch die folgenden Versuche wird also der oben gegebene Ansatz vollkommen bestätigt und damit ist das Auftreten eines Zwischenmolybdates $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$ (Zusammensetzung und Molekulargewicht) neuerdings bewiesen.

Die kinetischen Versuche.

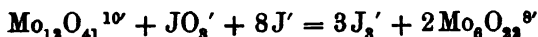
Zu den folgenden Versuchen dienten drei Lösungen folgender Zusammensetzung.

1. Ammoniumpolymolybdatlösung: 61.34 g $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 2114$) in 1 l. Da das Salz etwas verwittert war, so ist nach der Analyse $A' = 0.02936 \frac{\text{Mol Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot 10^6}{\text{Liter}}$.

2. Kaliumjodatlösung: 14.47 g KJO_3 ($M = 214.1$) in 1 l. Daher $B' = 0.06761 \frac{\text{Mol KJO}_3}{\text{Liter}}$.

3. Kaliumjodidlösung: 88.52 g KJ ($M = 166.1$) in 1 l. Daher $C' = 0.533 \frac{\text{Mol KJ}}{\text{Liter}}$.

Die Konzentration B' und C' sind jodometrisch und gewichtsanalytisch kontrolliert. Um die oben abgeleitete Formel I anwenden zu können, ist es notwendig, daß die Anfangskonzentrationen der drei wirksamen Stoffe in dem durch die erweiterte Gleichung (3)



gegebenen Molenverhältnis stehen.

$v_1 = 1000$ ccm Polymolybdatlösung enthalten $A' = 0.02936$ Mol, sie müssen also mit soviel ccm KJO_3 - und KJ -Lösung (v_2 und v_3) gemischt werden, daß

$$\frac{v_2}{1000} \cdot 0.06761 = 0.02936; \quad \frac{v_3}{1000} \cdot 0.533 = 8 \cdot 0.02936 \text{ wird.}$$

Man findet $v_2 = 434$ ccm, $v_3 = 441$ ccm.

Mischt man also 30.0 ccm Molybdatlösung mit $0.434 \cdot 30 = 13.03$ ccm KJO_3 -Lösung und mit $0.441 \cdot 30 = 13.23$ ccm KJ -Lösung und einer beliebigen Menge Wasser, so ist in der gemischten Lösung stets die Beziehung

$$3A = 3B = \frac{3}{8}C = D$$

erfüllt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden nun zunächst Molybdat, Jodat und Wasser in den berechneten Volumverhältnissen zusammen gemischt; wenn die Mischung im Thermostaten die Temperatur 25.0° angenommen hatte, wurde das berechnete Volum der ebenfalls auf 25° vorgewärmten Jodidlösung zugefügt. Sofort beginnt die Flüssigkeit sich braun zu färben, zu bestimmten Zeiten t , die von dem Momente des Hinzufügens der Jodidlösungen in Minuten gezählt werden, entnimmt man der Reaktionslösung 2.0 ccm mittels einer Kapillarpipette, deren Inhalt man sofort in ein größeres Volum reines Wasser ausbläst. Wurden für das in den 2 ccm enthaltene freie Jod (J_3) a ccm Thiosulfat der Normalität n verbraucht, so ist

$$x = \frac{a}{4} \cdot n \cdot \frac{\text{Mol J}_3'}{\text{Liter}}.$$

In den folgenden Versuchstabellen sind in den aufeinanderfolgenden Horizontalreihen die variierenden Werte von t , a , x und $\log \frac{D}{D-x} = \log z$ angegeben. Bei einem Teil der Tabellen sind auch die einzelnen Summanden $p(x-1)$ der Reihenformel I zahlenmäßig angegeben, um die Konvergenz der binomischen Reihe zu

zeigen, und um eine eventuelle Nachberechnung zu erleichtern. In einigen Fällen ist nur Summe der positiven und Summe aller Glieder der Reihe angegeben.

Die letzte Horizontalreihe enthält das Resultat, nämlich die Werte $k'' = D^{1/2} \cdot k'$, deren Konstanz die Richtigkeit des chemisch-kinetischen Ansatzes beweist.

Ta-

Versuch I. 30.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol., +13.03 ccm KJO,

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_0 = A = \frac{30}{56.26} \cdot 0.02936 = 0.01566 = B = \frac{1}{2} C.$$

Zeit t (Min.)	1.8	6.0	21	28	30.6	41
a ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm	2.14	3.64	7.09	7.74	7.96	8.64
$x \cdot 10^3$	4.71	8.01	15.61	17.04	17.53	19.04
$\log \frac{D}{D-x} = \log x$	0.04588	0.08118	0.17540	0.19566	0.20282	0.22568
$+\frac{3}{2}(x^{2/3}-1)$	+0.1196	+0.2343	+0.6711	+0.7976	+0.8460	+1.0422
$-\frac{1}{2}(x^{4/3}-1)$	-0.0755	-0.1415	-0.3565	-0.4115	-0.4320	-0.4995
$-\frac{1}{3}(x^{5/3}-1)$	-0.012	-0.0213	-0.0480	-0.0540	-0.0563	-0.0630
$+\frac{1}{24}(x^{8/3}-1)$	-0.0050	-0.0087	-0.0179	-0.0192	-0.0198	-0.0213
$+\frac{1}{165}(x^{9/3}-1)$	-0.0028	-0.0046	-0.0085	-0.0091	-0.0093	-0.0101
$+\frac{1}{77}(x^{10/3}-1)$	-0.0018	-0.0028	-0.0048	-0.0050	-0.0051	-0.0054
$+\frac{1}{7}1850.5(x^{11/3}-1)$	-0.0012	-0.0019	-0.0029	-0.0031	-0.0031	-0.0032
$k'' \cdot 10^3 = k' \cdot D^{1/2}$	11.8	8.9	10.8	10.6	10.4	10.7

Mittelwert: $k'' = 0.0104$

Ta-

Versuch II. 15.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol., +6.51 ccm

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_0 = A = \frac{15}{38.1} \cdot 0.02936 = 0.01157 = B = \frac{1}{2} C.$$

Zeit t (Min.)	3.0	5.4	7.7	14.8	18.2	23.9
a ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm	1.43	1.99	2.47	3.50	4.01	4.45
$x \cdot 10^3$	3.15	4.38	5.44	7.71	8.83	9.80
$\log \frac{D}{D-x} = \log x$	0.04138	0.05867	0.07415	0.10927	0.12771	0.14433
$+\frac{3}{2}(x^{2/3}-1)$	+0.1067	+0.1588	+0.2100	+0.3423	+0.4226	+0.5023
$-\frac{1}{2}(x^{4/3}-1)$	-0.0677	-0.0987	-0.1280	-0.1992	-0.2400	-0.2790
$-\frac{1}{3}(x^{5/3}-1)$	-0.01078	-0.0153	-0.0197	-0.0292	-0.0343	-0.0390
$+\frac{1}{24}(x^{8/3}-1)$	-0.00456	-0.0064	-0.0080	-0.0114	-0.0132	-0.0147
$+\frac{1}{165}(x^{9/3}-1)$	-0.00254	-0.0035	-0.0046	-0.0059	-0.0067	-0.0073
$+\frac{1}{77}(x^{10/3}-1)$	-0.00161	-0.0022	-0.0026	-0.0035	-0.0039	-0.0042
$+\frac{1}{7}1850.5(x^{11/3}-1)$	-0.0011	-0.0015	-0.0018	-0.0023	-0.0025	-0.0027
$k'' \cdot 10^3 =$ $k' \cdot D^{1/2} \cdot 10^3$	6.14	6.02	5.89	6.13	6.31	6.59

Mittelwert: $k'' = 0.00635$

Am Schlusse der Tabellen sind die Mittelwerte von k'' berechnet, die natürlich von Versuch zu Versuch variieren, da D (die Verdünnung der Lösung) sinkt. Die aber dann berechneten Hauptkonstanten $k' = \frac{k''}{D^{1/2}}$ zeigen in neuer Bestätigung der Theorie bei allen Versuchen (nahe) den gleichen Mittelwert.

belle 1.

0.06761 Mol., +13.23 ccm KJ 0.533 Mol.

$D = 3A = 3B = \frac{1}{3}C = 0.04698$. Thiosulfat $n = 0.00881$; $x = a \cdot 0.002202$.

58	72	147	172	230	256	289	338
9.63	10.34	12.19	12.73	13.42	13.70	13.89	14.16
21.21	22.77	26.84	28.03	29.56	30.17	30.59	31.18
0.26090	0.28792	0.36785	0.40030	0.43686	0.44534	0.45733	0.47325
+1.3113	+1.580	+2.664	+3.253	+3.361	+4.460	+4.578	+5.100
-0.6135	-0.7100	-1.011	-1.209	-1.377	-1.462	-1.536	-1.638
-0.0739	-0.0823	-0.109	-0.120	-0.130	-0.135	-0.140	-0.144
-0.0244	-0.0265	-0.032	-0.034	-0.036	-0.037	-0.037	-0.038
-0.0109	-0.0116	-0.013	-0.013	-0.014	-0.014	-0.014	-0.014
-0.0059	-0.0060	-0.006	-0.006 ₆	-0.006 ₇	-0.006 ₇	-0.006 ₈	-0.006 ₈
-0.0035	-0.0035	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
10.0	10.2	10.0	10.8	10.6	10.9	10.0	9.6
$k' = \frac{0.0104}{0.047^{1/2}} = 1.69.$							

belle 2.

KJO₃ 0.0676 Mol. +6.61 ccm KJ 0.533 Mol. +10.0 ccm H₂O

$D = 3A = 3B = \frac{1}{3}C = 0.03466$. Thiosulfat $n = 0.00881$; $x = a \cdot 0.002202$.

28.5	104.5	135	190	213	245	272	289
4.82	7.32	8.02	8.23	8.83	9.06	9.39	9.42
10.80	16.10	17.66	18.12	19.44	19.95	20.68	20.74
0.15853	0.27125	0.30938	0.32129	0.35742	0.37222	0.39432	0.39619
+0.5758	+1.412	+1.890	+1.980	+2.4956	+2.7373	+3.1368	+3.173
-0.3135	-0.650	-0.7925	-0.8410	-0.998	-1.068	-1.178	-1.1875
-0.0430	-0.077	-0.0898	-0.0933	-0.108	-0.113	-0.118	-0.1183
-0.0160	-0.0252	-0.0280	-0.0288	-0.0313	-0.0322	-0.0344	-0.0331
-0.0067	-0.0112	-0.0120	-0.0123	-0.0129	-0.0131	-0.0151	-0.0135
-0.0045	-0.0060	-0.0061	-0.0062	-0.0064	-0.0066	0.0066	-0.0067
-0.0028	-0.0034	-0.0035	-0.035	-0.0940	-0.0036	-0.0037	-0.0036
6.64	6.12	6.67	6.60	6.22	6.12	6.54	6.26
$k' = \frac{0.00635}{0.03466^{1/2}} = 1.69.$							

Ta-

Versuch III. 80.0 Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 ccm KJO,

$$\text{Daher } A = [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]_0 = \frac{30}{96.26} \cdot 0.02936 = 0.00915 = B = \frac{1}{4} C.$$

Zeit t (Min.)	2.5	4.5	7.2	9.5	11.7	15.8
α ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm $x \cdot 10^3$	0.73	1.19	1.49	1.70	2.01	2.38
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.02642	0.04374	0.05562	0.06397	0.07681	0.09258
$+ \frac{3}{2} (z^{7/2} - 1)$	+0.0656	+0.1153	+0.1491	+0.1757	+0.2190	+0.2760
$- \frac{1}{2} (z^{4/2} - 1)$	-0.0420	-0.0730	-0.0930	-0.1085	-0.1330	-0.1645
$- \frac{1}{2} (z^{1/2} - 1)$	-0.0070	-0.0115	-0.0147	-0.0167	-0.0203	-0.0243
$+ \frac{3}{2} (z^{-9/2} - 1)$	-0.0029	-0.0042	-0.0060	-0.0069	-0.0081	-0.0098
$+ \frac{1}{2} (z^{-5/2} - 1)$	-0.0017	-0.0027	-0.0033	-0.0038	-0.0044	-0.0052
$+ \frac{1}{2} (z^{-3/2} - 1)$	-0.0012	-0.0020	-0.0020	-0.0023	-0.0027	-0.0031
$+ \frac{1}{2} (z^{-1/2} - 1)$	-0.0008	-0.0012	-0.0014	-0.0016	-0.0018	-0.0020
$k'' \cdot 10 + {}^3 k'' = k' \cdot D^{3/2}$	4.0	3.5	4.0	3.7	4.3	4.4

Mittel: $k'' = 0.00410$

Ta-

Versuch IV. 30.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 ccm KJO,

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]_0 = A = \frac{30}{116.26} \cdot 0.02936 = 0.007573 = B = \frac{1}{4} C.$$

Zeit t (Min.)	5.0	8.0	12.8	22.1
α ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm $x \cdot 10^3$	0.80	1.13	1.51	1.99
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.08502	0.05020	0.06861	0.09277
$+ \frac{3}{2} (z^{7/2} - 1)$	0.0887	0.1329	0.1912	0.2622
Summe aller Glieder	0.0189	0.0241	0.0406	0.0628
$k'' \cdot 10 + {}^3 k'' = k' \cdot D^{3/2}$	2.8	3.0	3.1	2.9

Mittelwert: $k'' = 0.00306$

Ta-

Versuch V. 30.0 ccm Polymolybdat 0.02936 Mol. + 13.03 ccm KJO,

$$\text{Daher } [\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10}]_0 = A = \frac{30.0}{136.3} \cdot 0.02936 = 0.006463 = B = \frac{1}{4} C.$$

Zeit t (Min.)	2.0	3.5	8.3	14.0	41.6
α ccm Thiosulfatl. pro 2 ccm $x \cdot 10^3$	0.30	0.41	0.77	1.12	1.98
$\log \frac{D}{D-x} = \log z$	0.01496	0.02056	0.03953	0.05884	0.11025
$+ \frac{3}{2} (z^{7/2} - 1)$	0.03600	0.05014	0.1016	0.1594	0.3467
Summe aller Glieder	0.00478	0.00690	0.0168	0.0246	0.0943
$k'' \cdot 10^3 \quad k'' = k' \cdot D^{3/2}$	2.4	2.0	2.0	1.8	2.2

Mittelwert: $k'' = 0.0245$

belle 3.

0.0676 Mol. + 13.23 ccm KJ 0.533 Mol. + 40.0 ccm H₂O.

$D = 3A = 3B = \frac{1}{3}C = 0.02745$ Thiosulfat $= n = 0.00885$ normal. $x = a \cdot 0.00221$.

19.9	44.4	73.2	133.6	250	301	356	419
2.63	3.73	4.47	5.58	6.21	6.93	7.18	7.41
5.82	8.26	9.90	12.35	13.75	15.34	15.90	16.41
0.10348	0.15547	0.19426	0.25956	0.30182	0.35540	0.37596	0.39557
+0.3189	+0.5593	+0.7689	+1.800	+1.740	+2.464	+2.802	+3.161
-0.1870	-0.3060	-0.3995	-0.6095	-0.763	-0.989	-1.086	-1.184
-0.0277	-0.0423	-0.0527	-0.0735	-0.087	-0.1043	-0.111	-0.118
-0.0109	-0.0157	-0.0188	-0.0244	-0.027	-0.030	-0.032	-0.034
-0.0057	-0.0078	-0.0083	-0.0109	-0.012	-0.013	-0.013	-0.013
-0.0035	-0.0049	-0.0054	-0.0059	-0.006 ₃	-0.006 ₅	-0.006 ₆	-0.006 ₇
-0.0028	-0.0028	-0.0030	-0.0034	-0.0035	-0.0035	-0.0035	-0.003 ₆
4.2	4.1	3.9	4.3	3.4	4.3	4.3	4.3

$$k' = \frac{0.00410}{0.02745\%} = 1.64.$$

belle 4.

0.0676 Mol. + 13.23 ccm KJ 0.533 Mol. + 60.0 ccm H₂O.

$D = 3A = 3B = \frac{1}{3}C = 0.02272$. Thiosulfat $n = 0.0088$ normal $x = a \cdot 0.0022$.

34.4	61.4	99.2	132	239
2.43	3.23	4.02	4.24	5.14
5.342	7.100	8.84	9.32	11.30
0.11636	0.16301	0.21402	0.22931	0.29874
0.3725	0.6004	0.9249	1.040	1.705
0.0990	0.1994	0.362	0.423	0.815
2.9	3.2	(3.6)	3.2	3.4

$$k' = \frac{0.00306}{0.02272\%} = 1.68.$$

belle 5.

0.0676 Mol. + 13.23 ccm KJ 0.533 + 80.0 ccm H₂O.

Also $D = 3A = 3B = \frac{1}{3}C = 0.01939$. Thiosulfat $= n = 0.0088$; $x = a \cdot 0.0022$.

84.4	113.5	224.3	273.1	317	362	390
3.00	3.13	4.06	4.36	4.46	4.53	4.68
6.57	6.88	8.92	9.58	9.80	9.96	10.29
0.17961	0.19034	0.26795	0.29596	0.30582	0.31285	0.32846
0.6964	0.7623	1.3796	1.673	1.786	1.873	2.074
0.247	0.252	0.646	0.800	0.873	0.929	1.060
(2.9)	2.2	(2.9)	(2.9)	2.7	2.6	2.7

$$k' = \frac{0.00245}{0.01939\%} = 1.74.$$

Zusammenstellung der Werte von k'' und k' .

Tabelle 6.

Versuch	D	k'' (Mittel)	$k' = D^{-1/2} \cdot k''$
I	0.0470	0.0104	1.69
II	0.0347	0.00685	1.69
III	0.0274	0.00410	1.64
IV	0.0227	0.00306	1.68
V	0.0194	0.00245	1.74

Mittelwert $k' = 1.69$ (25°)

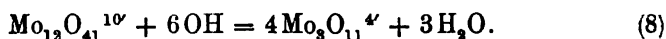
Die fünf Versuchsreihen zeigen, daß Formel I ein sehr passender Ausdruck für die beobachteten kinetischen Vorgänge ist. Denn die Werte von k'' zeigen (Tabelle 1—4) keine merkliche Abhängigkeit von t , die gefundenen Zahlen sind, namentlich für große Ausgangskonzentrationen (großes D) konstant. Schließlich ergibt sich die Hauptkonstante $k' = \frac{k''}{D^{1/2}}$ aus den einzelnen k'' -Mittelwerten in sehr guter Übereinstimmung (Tabelle 6), die Abweichungen vom gefundenen Mittelwerte

$$k' = 1.69$$

betragen nur wenige Prozente.

Die Molekulargröße des Zwischenmolybdat-Anions.

Die in der vorhergehenden Arbeit angeführten elektrochemischen Versuche hatten zunächst durch Vergleichung der x -Abszisse des ersten Knickpunktes mit der Abszisse des Endknickes nur die Tatsache geliefert, daß irgend eine Unstetigkeit bei der Alkalisierung des Ammoniummolybdats dann eintritt, wenn auf ein $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}(\text{NH}_4)_{10}$ 6 Mole NaOH verbraucht sind. Dieser Befund entspricht natürlich auch der Reaktionsgleichung:



Daß diese Reaktionsgleichung zu verwerfen ist, ergab schon die Neigung der $\pi = f(x)$ -Geraden der vorhergehenden Arbeit Gleichung (8), läßt sich aber auch mittels der obigen kinetischen Versuche widerlegen. Gibt man nämlich dem Zwischenmolybdat-

anion die Molekülgröße $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ statt der richtigen $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$, so gelangt man für den kinetischen Vorgang



zu folgendem Ansatz.

Sind die Ausgangskonzentrationen $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_0 = A$; $[\text{JO}_3]_0 = B$; $[\text{J}']_0 = C$ wieder so gewählt, daß $A = B = \frac{1}{3}C$ und sind zur Zeit t x $\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ J_3' entstanden, so sind in diesem Momente nach der modifizierten Umsetzungsgleichung (3) die maßgebenden Konzentrationen: $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]_t = A - \frac{1}{3}x$; $[\text{JO}_3]_t = B - \frac{1}{3}x$; $[\text{J}'] = C - \frac{2}{3}x$; $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}] = \frac{4}{3}x$.

Nun bedingt aber das Gleichgewicht



die Wasserstoffionenkonzentration und es muß dann stets

$$\frac{[\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}]^4 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}]} = K_1$$

sein. Daraus folgt

$$[\text{H}^+]^6 = \frac{(K_1)^{1/6} \cdot (A - \frac{1}{3}x)^{1/6}}{(\frac{4}{3}x)^{4/6}}$$

Nach der kinetischen Grundgleichung (4) wird dann, wenn man noch $3A = 3B = \frac{2}{3}C = D$ setzt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot \sqrt[6]{K_1} \cdot 64 \cdot 3^{4/6}}{4^{4/6} \cdot 3^{1/6} \cdot 9 \cdot 3} \cdot \frac{(D - x)^{10/6}}{x^{4/6}} = k_1 \frac{(D - x)^{5/3}}{x^{2/3}} \quad (10)$$

Die Differentialgleichung (10) wird nach derselben Methode integriert, wie die obere entsprechende Gleichung (6), indem man $D - x = y$ setzt und $x^{2/3} = (D - y)^{2/3}$ nach der binomischen Reihe entwickelt. Führt man für den Quotienten $\frac{D}{y} = \frac{D}{D - x}$ die Be-

zeichnung $\frac{D}{y} = z$ ein, so wird das Endresultat der Integration:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{D} \left[\frac{2}{3}(z^{3/2} - 1) - (z^{1/2} - 1) + \frac{2}{3}(z^{1/2} - 1) - \frac{2}{3}(z^{-3/2} - 1) - \right.$$

$$\left. \frac{1}{81}(z^{-3/2} - 1) - \frac{1}{243}(z^{-5/2} - 1) - \frac{4}{2187}(z^{-7/2} - 1) \right] \text{ (Formel II).}$$

Die Formel II enthält zwar die Glieder mit x in derselben Reihenfolge wie Formel I (S. 90), aber Zahlenfaktoren und Vorzeichen sind verschieden. Die Angaben der Tabellen 1—5 können leicht zu einer Prüfung von Formel II benutzt werden. Nur der Zahlenwert von $(x^{1/2} - 1)$ bleibt negativ, alle anderen Glieder nehmen positive Werte an. Die nach Formel II berechneten Werte $k_1 \cdot D$ zeigen nun keinerlei Konstanz, wie folgende kleine Tabelle für Versuch II beweist. Den ganz un stetigen Werten von $k_1 \cdot D$ sind die wirklichen, nach Formel I berechneten Reaktionskonstanten k'' an die Seite gestellt.

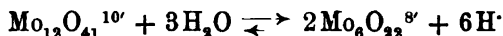
Versuch II, vergl. Tabelle 2.

Tabelle 7.

$D = 0.0847$.

t	3.0	5.4	14.8	104.5	213
$x \cdot 10^{+3}$	3.15	3.38	7.71	16.10	19.44
$k \cdot D \cdot 10^{+3}$ (Formel II)	Null	0.315	1.31	2.88	3.56
$k' \cdot D^{1/2} \cdot 10^{+3} = k'' \cdot 10^{+3}$ (Form. I)	6.14	6.02	6.13	6.12	6.22

Da also nach obenstehender Tabelle 7 die Werte $k_1 \cdot D$ einen sehr starken Gang von kleinen zu großen Zahlen aufweisen, während die Werte von $k' \cdot D^{1/2} = k''$ von der Zeit ganz unabhängig und konstant sind, so ist gezeigt, daß Formel II dem wirklichen kinetischen Vorgange nicht gerecht wird, während Formel I die experimentell beobachtete Abhängigkeit von x und t einwandfrei wiedergibt. Damit ist direkt bewiesen, daß die Anfangshydrolyse des Ammonmolybdates nicht der Gleichung (9) entspricht, sondern nur die zur Formel I führende Gleichung (1)



und die Molekülgröße des Zwischenanions ist so als der Formel $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ entsprechend festgelegt. Zusammenfassend lassen sich die Beweispunkte für das Auftreten eines Molybdatanions $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ als primäres Hydrolysenprodukt des Ammonmolybdates so andeuten:

1. Arbeit I, (Seite 80). Die Abszisse des ersten Knickproduktes liefert die empirische Zusammensetzung $(\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'})_x$.

2. Arbeit I, (S. 81 u. 82). Die Neigung der Anfangsgeraden von $\pi = f(x)$ zeigt, daß nicht $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$, sondern $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ als Molekülgröße des Anions anzunehmen ist.

3. Arbeit II, (Seite 98). Gültig ist nur Formel I, der die Annahme $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}$ zugrunde liegt. Das Auftreten von $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4'}$ würde verlangen, daß Formel II gültig ist, was dem Experiment widerspricht.

Die Gleichgewichtskonstante der ersten Hydrolysenstufe.

Die hier mitgeteilten kinetischen Messungen liefern nicht nur Zusammensetzung und Molekulargewicht des Zwischenmolybds, sondern auch den Absolutwert der Hydrolysenkonstanten

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2[\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = K_1.$$

Der Berechnung liegt die Beziehung (5) zugrunde, wonach

$$\frac{k \cdot K_1^{1/2} \cdot 64}{2^{1/2} \cdot 3^{5/2}} = k'.$$

Hier bedeutet k die Reaktionskonstante der Jodsäure-Jodwasserstoffsäurezusatzung (Gleichung 4) und k' ist der aus den Versuchen I—V ermittelte Wert $k' = k'' \cdot D^{1/2}$.

Nach den Ergebnissen einer vorhergehenden mit K. KÄESTLE ausgeführten Arbeit¹ ist der Wert von k bei 25°, wenn man die Dissoziationskonstante der Essigsäure mit $1.80 \cdot 10^{-5}$ einführt

$$k = 1.7 \cdot 10^{11} \text{ (25°).}$$

Aus Tabelle 6 dieser Arbeit folgt

$$k' = 1.69 \text{ (25°).}$$

Es wird also

$$K_1 = \frac{1.69^3 \cdot 2^3 \cdot 3^8}{1.7^3 \cdot 64 \cdot 10^{33}} = 3.80 \cdot 10^{-31}.$$

Um die Bedeutung dieser Hydrolysenkonstanten zu illustrieren, sei berechnet, wie groß der Wasserstoffionentiter einer 0.01 molaren Ammonmolybdatlösung ist.

Es wird hiernach

$$\frac{[\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8'}]^2[\text{H}^+]^6}{[\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10'}]} = \frac{x^2 \cdot (3x)^6}{0.01} = 3.80 \cdot 10^{-31}$$

$$x^3 = \frac{3.80}{729} \cdot 10^{-33}$$

oder

$$x = 3.9 \cdot 10^{-5}.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung wird also $[H^+] = 3 \cdot 3.9 \cdot 10^{-5} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ und von der aufgelösten Ammonmolybdatmenge sind 0.19% im Sinne der Gleichung (1) hydrolytisch gespalten.

Nach den Berechnungen der vorhergehenden Arbeit war der Hydrolysengrad einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung zu 0.18% gefunden worden.

München, Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.

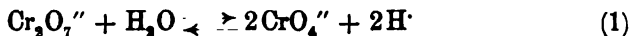
Dichromat und Chromat.

Von

J. SAND und K. KAESTLE.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Frage nach dem Zustande der wässrigen Lösung eines Dichromats. R. ABEGG und A. J. COX¹ vertreten die Ansicht, daß eine Dichromatlösung das Chrom nur zu einem verhältnismäßig kleinen Teile in Form der komplexen Anionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ enthalte, und daß Monochromat und freie undissoziierte Chromsäure (CrO_3aq) die Hauptbestandteile der Lösung sind. Nach dieser Auffassung wird also die Chromsäure zu den ganz schwachen Säuren gerechnet. Bildet sich aber durch Hydratation des Chromtrioxyds eine starke oder mittelstarke Säure,² so wird man annehmen müssen, daß eine Lösung von Kaliumdichromat in Wasser nur eine verhältnismäßig kleine Konzentration von undissoziiertem Chromtrioxyd aufweist; dann sind Dichromat-, Monochromat- und Wasserstoffionen die charakteristischen Molekülarten der Lösung.

Nach der zweiten Auffassung stellt sich in einer Dichromatlösung das hydrolytische Gleichgewicht



ein, und um den Zustand einer derartigen Lösung quantitativ kennen zu lernen, ist es notwendig, ihre Konzentration an Wasserstoffionen zur Messung zu bringen.

In dieser und in einer der anschließenden Arbeiten über Polymolybdate ist nun ein chemisch kinetisches Verfahren zur Bestimmung von kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen mitgeteilt, das neben den seit lange gebräuchlichen Methoden in manchen Fällen von Nutzen sein kann.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 725.

² Dafür sprechen auch die von WALDEN gefundenen Leitfähigkeitswerte von CrO_3aq -Lösungen. *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 70.

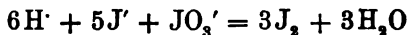
Gibt man zu einer wasserstoffionenhaltigen Lösung gleichzeitig neutrales Jodid und neutrales Jodat, so wird durch die Wechselwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jodsäure freies Jod entstehen, und Wasserstoff-, Jodid- und Jodationen werden verschwinden. Die Geschwindigkeit der Jodbildung ist nach einer Untersuchung von DUSHMAN¹ proportional dem Quadrate der H'-Konzentrationen, dem Quadrate der J'-Konzentrationen und der ersten Potenz der Konzentration der JO₃'-Ionen. Auch wir fanden bei unseren Untersuchungen stets das Zeitgesetz

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k[H']^2[J']^2[JO_3'] \quad (2)$$

bestätigt. Die kinetische Konstante k wurde neu bestimmt, indem der zeitliche Verlauf der Einwirkung von Essigsäure auf Kaliumjodid-Kaliumjodat messend verfolgt wurde; Theorie und Resultat dieser Versuche sind am Schlusse dieser Arbeit wiedergegeben. Der Zahlenwert von k liegt nun bei 25° so günstig, daß schon sehr kleine Wasserstoffionemengen bei Gegenwart stärkerer Konzentrationen von Jodid und Jodat ein zeitlich rasches Anwachsen des Gehaltes an freiem Jod bedingen. Da das Fortschreiten der Reaktion durch einfache Thiosulfattitrationen zu verfolgen ist, so erscheint das neue Verfahren mindestens ebenso bequem wie das der Methylacetatkatalyse und experimentell einfacher als die bekannten elektrometrischen Aciditätsmessungen.

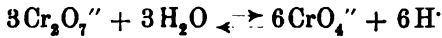
Einwirkung des Jodid-Jodatgemisches auf Dichromat-Monochromatlösungen.

Vermischt man Lösungen der drei Salze Kaliumdichromat, Jodkalium und Kaliumjodat, so werden in der gemeinsamen Lösung freie Wasserstoffionen auftreten, weil die Dichromationen im Sinne der Gleichung (1) zu einem geringen Teile hydrolytisch gehalten sind. In der Lösung treffen also Wasserstoffionen zusammen mit Jodid- und Jodationen und es muß der Vorgang

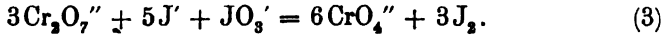


einsetzen. Durch diese Jodbildung verschwinden also außer Jodid- und Jodationen auch Wasserstoffionen, und das Gleichgewicht (1) muß sich von links nach rechts verschieben, indem neue Wasserstoff- und Monochromationen nach der Gleichung

¹ Journ. Phys. Chem. 8 (1904), 543.



nachgeliefert werden. Wenn man von dem Mechanismus der Reaktion absieht, so erhält man für den Gesamtvorgang die stöchiometrische Umsetzungsgleichung

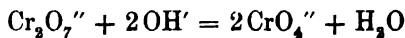


Die Geschwindigkeit der Jodbildung wird aber nicht der hohen Reaktionsordnung von (3) folgen, sondern sie wird außer von den jeweiligen Werten der Jodid- und Jodatkonzentrationen von dem Gehalte der Lösung an Wasserstoffionen abhängen. Die Größe $[\text{H}^+]$ ist aber nach Gleichgewicht (1) durch die vorhandenen aktiven Massen von Dichromat- und Chromatanionen bedingt. Die exakte rechnerische Behandlung des kinetischen Vorganges wird nun erleichtert, wenn man außer der Dichromatanfangskonzentration auch die der Chromatanionen für den Zeitnullpunkt frei wählt. Es ist also zweckmäßig, nicht reines Dichromat, sondern bis zu einem bestimmten Betrage neutralisiertes, d. h. in Monochromat verwandeltes Salz zu den kinetischen Verfahren zu verwenden.

Es werden vier Ausgangslösungen genau definierten Gehaltes, nämlich Kaliumdichromat-, Kaliumhydroxyd-, Kaliumjodat- und Kaliumjodidlösungen hergestellt, und passend gewählte Volumina dieser Reagenzien an einem bestimmten Zeitpunkte zur Mischung gebracht. Aus dem Gesamtvolum der gemischten Lösung und aus den Mengenverhältnissen der Komponenten lassen sich nun die Anfangskonzentrationen für $t = 0$:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A; [\text{JO}_3^-]_0 = B; [\text{J}^-]_0 = C; [\text{CrO}_4'']_0 = D$$

in g-Molen pro Liter berechnen, wenn man sehr nahe quantitativen Verbrauch der Lauge nach der Gleichung



annimmt. Die Ionenkonzentrationen wurden der des entstehenden Gesamtsalzes gleichgesetzt, eine theoretisch zwar unzulässige Vereinfachung, die sich aber in ihren quantitativen Konsequenzen als sehr zweckmäßig erwiesen hat.¹

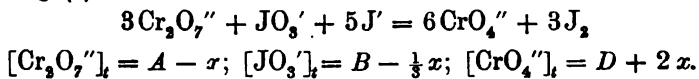
Die Lösung enthält nun stets eine bestimmte kleine Wasserstoffionenmenge, die von der Konstante K des Gleichgewichtes (1) nach der Beziehung

¹ Vergl. die Bemerkung auf S. 71 der vorstehenden Arbeit.

$$\frac{[\text{CrO}_4'']^2 [\text{H}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7'']} = K \quad (4)$$

abhängt. Der Wert $[\text{H}]_0^2 = \frac{K \cdot A}{D^2}$ entspricht der Wasserstoffionenkonzentration im Zeitnullpunkte, mit wachsender Zeit wird $[\text{H}]$, immer kleiner, und durch diesen Wert wird im Verein mit den jeweiligen Zeitwerten von $[\text{JO}_3']_t$ und $[\text{J}']_t$ die Geschwindigkeit der Bildung freien Jods bedingt.

Es seien t Min. nach der Mischung x g-Mol J_2 /Liter (nachweisbar durch Thiosulfat) entstanden, in diesem Momente ist dann nach der zusammengezogenen stöchiometrischen Umsetzungs-gleichung (3)



Die Konzentration der für die betrachtete Reaktionsgeschwindigkeit allein maßgebenden Monojodidionen ändert sich nicht nur infolge der Dichromatverseifung, sondern auch dadurch, daß die Jodmoleküle nicht als freies Jod, sondern überwiegend als komplexe Trijodionen J_3' gelöst bleiben. Aus der Konstanten des von JAKOWKIN¹ eingehend untersuchten Gleichgewichtes $\text{J}' + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{J}_3'$ läßt sich berechnen, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen das durch Thiosulfat titrierbare „freie“ Jod so gut wie quantitativ in Form von J_3' -Ionen vorliegt. Somit verschwinden $\frac{5}{3}x$ $\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ J' durch die Hauptreaktion und x $\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ J' durch die Nebenreaktion in Form von Trijodionen, die zeitliche Konzentration der Monojodidionen wird also

$$[\text{J}']_t = C - \frac{5}{3}x - x = C - \frac{8}{3}x.$$

Die Menge der Wasserstoffionen sinkt von dem ursprünglichen Werte um so tiefer, je mehr die Dichromationen zu Chromationen hydrolysiert werden. Da stets die Beziehung (4)

$$\frac{[\text{CrO}_4'']^2 [\text{H}]^2}{[\text{CrO}_4'']} = K \text{ gilt, so wird } [\text{H}]_t^2 = \frac{K \cdot (A - x)}{(D + 2x)^3}.$$

Ist nun die für die Kinetik der Jodsäure-Jodwasserstoffsäureumsetzung von DUSHMAN aufgestellte Differentialgleichung (2)

¹ Zeitschr. phys. Chem. 20 (1896), 19.

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k[H]^2[J]^2[JO_2]$$

richtig, so muß sich in unserem Falle die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{K \cdot (A - x)}{(D + 2x)^2} \cdot (C - \frac{2}{3}x)^2 (B - \frac{1}{3}x)$$

in ihrer Integralform experimentell bestätigen lassen. Eine Umformung dieser Grundgleichung ergibt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3} \frac{(A - x)(\frac{2}{3}C - x)^2(3B - x)}{\left(\frac{D}{2} + x\right)^3}$$

Um die Integration dieser Differentialgleichung zu erleichtern, wählt man die Anfangskonzentrationen der Dichromat-, Jodid- und Jodationen, über die man ja frei verfügen kann, so daß $A = \frac{2}{3}C = 3B$ wird; also $C = \frac{3}{2}A$; $B = \frac{1}{3}A$. In diesem Falle wird

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(A - x)^4}{\left(\frac{D}{2} + x\right)^3} \quad (5)$$

wo

$$k' = \frac{k \cdot K \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3} = \frac{16}{27} \cdot k \cdot K. \quad (6)$$

Integriert:¹

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{12 A^3} \cdot \frac{3[x(AD)^2 + x^2(AD)(2A - D)] + x^3((2A - D)^2 + 2AD)}{(A - x)^3} \left. \vphantom{\frac{1}{t} \cdot \frac{1}{12 A^3} \cdot \frac{3[x(AD)^2 + x^2(AD)(2A - D)] + x^3((2A - D)^2 + 2AD)}} \right\} (7)$$

$$= \frac{1}{12 A^3} \cdot k''.$$

Die Richtigkeit des hier gegebenen Ansatzes und damit die Bestätigung der von DUSHMAN aufgestellten Beziehung ergibt sich nun daraus, daß die aus zusammengehörigen Werten von t und x (letzteres aus der Thiosulfattitration zur Zeit t) berechneten Werte der Vergleichskonstanten k'' bei den einzelnen im folgenden niedergelegten Versuchen recht gute Konstanz zeigen.

¹ In dem man $A - x = y$ setzt und $\frac{\left(\frac{D}{2} + A - y\right)^3}{y^4}$ in die Summanden $\frac{M^3}{y^4} - \frac{2M}{y^3} + y^2$ zerlegt, wo $M = \frac{2A + D}{2}$ ist.

Zum Schlusse resultieren aus den Zahlenwerten von $k'' = 12A^3 \cdot k'$ die Werte der gesuchten Dichromathydrolysenkonstanten K nach (6):

$$K = \frac{k'}{k} \cdot \frac{27}{16}$$

wenn man die DUSHMANSche kinetische Konstante k , wie sie ein unten beschriebenes Verfahren ergibt, einsetzt.

Die Versuche.

Das experimentelle Verfahren zur Ermittlung von k' und damit indirekt zur Ermittlung von K ist sehr einfach. v_1 ccm $K_2Cr_2O_7$ -Lösung der Molarität a werden mit v_2 ccm KOH-Lösung der Molarität d versetzt. Man hat dann $\frac{v_1}{1000} \cdot a - \frac{1}{2} \cdot \frac{v_2}{1000} \cdot d$ Mole Cr_2O_7'' in der Mischung. Es müssen nun soviel ccm KJO_3 und soviel ccm KJ (v_3) zugefügt werden, daß in der Mischung auf 3 Mol Cr_2O_7'' 1 Mol. KJO_3 und 8 Mol. KJ treffen, denn nur dann ist die Integralformel (7) anwendbar. Sind die Molaritäten der Kaliumjodat- und Kaliumjodidlösungen bezw. b und c , so muß sein:

$$1. \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1000} \left(v_1 \cdot a - \frac{1}{2} v_2 \cdot d \right) = \frac{v_3}{1000} \cdot b,$$

$$2. \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{1000} \left(v_1 \cdot a - \frac{1}{2} v_2 \cdot d \right) = \frac{v_4}{1000} \cdot c$$

$$\text{oder } v_3 = \frac{2v_1 \cdot a - v_2 \cdot d}{6b}; \quad v_4 = \frac{8(2v_1 \cdot a - v_2 \cdot d)}{6c}.$$

Es wird dann:

$$[Cr_2O_7'']_0 = A = \frac{2v_1 \cdot a - v_2 \cdot d}{2(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)};$$

$$[CrO_4'']_0 = D = \frac{v_2 \cdot d}{v_1 + v_2 + v_3 + v_4};$$

$$[JO_3']_0 = B = \frac{1}{3} A; [J']_0 = C = \frac{8}{3} A.$$

Hat man so nach passender Wahl von v_1 und v_2 die Volumina v_3 und v_4 aus den Konzentrationen richtig berechnet, so mischt man zunächst die Dichromatlösung (v_1) mit der Ätzlauge (v_2) und der Jodatlösung (v_3). Diese Mischung wird im Thermostaten auf 25°

vorgewärmt, und dann erst mischt man die ebenfalls auf 25° gebrachte Jodidlösung (v_4) möglichst rasch zu. In diesem Momente beginnt die Jodausscheidung und die Zeitzählung, die Reaktionslösung, über der nur ein kleiner Dampfraum bleibt, wird ständig im Thermostaten auf 25° gehalten. An bestimmten genau abgelesenen Zeitpunkten t (Min.) werden der Lösung, in der das zeitliche Anwachsen des Jodtiters verfolgt werden soll, 2.0 ccm mittelst einer Kapillarpipette entnommen, deren Inhalt sofort in einen mit ca. 20 ccm H_2O gefüllten ERLÉNMEYER-Kolben ausgeblasen wird (Zeitablesung!). Durch diese Verdünnung wird die Geschwindigkeit der Jodentwicklung soweit gebremst, daß während der zur Titration mit ca. 0.01 n Thiosulfatlösung notwendigen Zeit ein schädliches Fortschreiten der Reaktion kaum zu konstatieren ist.

Verbrauchten zur Zeit t die entnommenen 2 ccm a ccm einer n äquivalent normalen Thiosulfatlösung, dann ist die augenblickliche molare Konzentration an freiem Jod $[J_2]_t$, genauer ausgedrückt $[J_2']_t = x$ zu berechnen nach

$$x = a \cdot \frac{n}{4}$$

In den folgenden Tabellen sind zunächst immer die Volume angegeben, mit denen sich die vier Ausgangslösungen an der Reaktionsmischung beteiligen, damit sind noch die Nullkonzentrationen $A D B C$ gegeben. In der ersten horizontalen Zahlenreihe der Tabellen sind die von dem Momente der Mischung an gezählten Zeitwerte t in Minuten verzeichnet, die zweite Reihe enthält die pro 2 ccm Reaktionslösung zur Zeit t verbrauchte Anzahl a der ccm Thiosulfatlösung, deren Äquivalenttiter am Kopfe der Tabelle verzeichnet ist. Die dritte Horizontalreihe gibt die zeitlich anwachsenden Werte von $\log x$ und die letzte Reihe enthält schließlich die aus den Koeffizienten A und D und den Variablen x und t nach der oben abgeleiteten Formel (7)

$$k'' = 12 A^3 \cdot k' = \frac{1}{t} \frac{3[x(A D)^2 + x^2(A D)(2 A - D)] + x^3[(2 A - D)^2 + 2 A D]}{(A - x)^3}$$

berechneten Werte von k'' .

Aus dem Mittelwerte dieser Zahlen, die in Bestätigung der Theorie oft sehr gute Konstanz zeigen, ist der Wert $k' = \frac{1}{12 A^3} \cdot k''$ berechnet.

Versuch I.

$n_1 = 12.75 \text{ cem } K_2Cr_2O_7, a = 0.2183, +v_3 = 12.75 \text{ cem NaOH } d = 0.0943, +v_3 = 10.0 \text{ cem } KJO_3, b = 0.0728, +v_4 = 10.0 \text{ cem } KJ, c = 0.5826.$
 Daher $[Cr_2O_7]_0 = A = 0.0480; [CrO_4]_0 = D = 0.02042; [JO_3]_0 = B = \frac{1}{3}A; [J']_0 = C = \frac{2}{3}A.$ Thiosulfat $n = 0.00885; x = a \cdot 0.002212.$
 $\log(A \cdot D)^8 = 0.20670 - 6; \log(A \cdot D)(2A \cdot D) = 0.94608 - 5; \log[2A \cdot D + (2A - D)^2] = 0.86829 - 3.$

Tabelle 1.

Zeit t (Min.)	2.3	6.6	14.5	29	50.5	56.5	80	105	249	318
$a \text{ cem Thios.}$	0.30	0.70	1.30	2.15	3.10	3.90	3.80	3.95	5.90	6.20
pro 2 cem										
$\log x$	0.82191	4	0.18989	-3	0.45878	-3	0.67723	-3	0.83615	3
$x(A \cdot D)^8 \cdot 10^{+9}$	1.07	2.49	4.63	7.65	11.0	11.7	13.5	14.1	21.0	22.1
$x^3(A \cdot D)(2A \cdot D)$	0.039	0.212	0.780	2.00	4.15	4.71	6.24	6.74	15.0	16.6
$x^3[(2A - D)^3 + 2A \cdot D] \cdot 10^{+9}$	0.002	0.027	0.175	0.794	2.38	2.87	4.38	4.93	16.41	19.04
$\log(A \cdot x)^8$	0.02823	4	0.00181	-4	0.96398	-5	0.90857	-5	0.84944	5
$12A^8 \cdot k' \cdot 10^5$	1.36	1.23	1.22	1.26	1.36	1.37	1.28	1.06	1.17	1.05

Mittelwert: $k'' = 1.24 \cdot 10^{-5}; k' = \frac{1.24 \cdot 10^{-5}}{12 \cdot 0.048^3} = 0.00933.$

Versuch II.

$n_1 = 13.11 K_2Cr_2O_7, a = 0.2185, +v_3 = 6.55 \text{ cem NaOH } d = 0.2075, +v_3 = 10.0 KJO_3, b = 0.0728, +v_4 = 10.0 \text{ cem } KJ, c = 0.5826.$
 Daher $[Cr_2O_7]_0 = A = 0.0550; [CrO_4]_0 = D = 0.03427; [JO_3]_0 = B = \frac{1}{3}A; [J']_0 = C = \frac{2}{3}A.$ Thiosulfat $n = 8.68 \cdot 10^{-3}.$

Tabelle 2.

Zeit t (Min.)	4.8	26.0	38.0	49.0	66.8	81.8	92.8	208	272	429
$a \text{ cem Thios.}$	0.65	2.65	3.47	4.00	4.70	5.40	5.65	7.20	7.85	9.85
pro 2 cem										
$\log(100x)$	0.14676	1	0.75710	-1	0.87418	-1	0.93591	-1	0.00595	
$12A^8 \cdot k' \cdot 10^5$	2.12	2.46	2.63	2.65	2.68	2.95	2.89	2.37	2.32	2.56

Mittelwert: $k'' = 2.56 \cdot 10^{-5}; k' = \frac{2.56 \cdot 10^{-5}}{12 \cdot 0.055^3} = 0.0128.$

Versuch III.

$v_1 = 11.65$ cem $K_2Cr_2O_7$, $a = 0.2183$, $+ v_2 = 3.50$ cem $NaOH$ $d = 0.2075$, $+ v_3 = 10$ cem KJO_3 , $b = 0.0728$, $+ v_4 = 10.0$ cem KJ $c = 0.5826$.
Daher $[Cr_2O_7]''_0 = A = 0.0616$; $[CrO_4]_0 = D = 0.0205$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$ Thiosulfatlösung $n = 0.00874$.

Tabelle 3.

Zeit t (Min.)	12.3	41.6	49.0	62.8	113	218	257	303
a cem Thios. pro 2 cem $\log (1000 \cdot x)$	3.20	5.90	6.20	6.80	8.50	10.40	11.0	11.7
$k'' \cdot 10^5 = k' \cdot 12 A^3 \cdot 10^5$	0.84460-1	0.11080	0.18184	0.17196	0.26387	0.35648	0.38084	0.46764
	2.84	3.20	3.09	3.11	3.40	3.60	3.81	3.82

Mittelwert: $k'' = 3.36 \cdot 10^{-5}$; $k' = \frac{k''}{12 A^3} = 0.0119$.

Versuch IV.

$v_1 = 15.0$ cem $K_2Cr_2O_7$, $A = 0.2183$, $v_2 = 10.53$ cem $NaOH$ $d = 0.2075$, $+ v_3 = 10$ cem KJO_3 , $b = 0.07283$, $+ 10$ cem KJ $c = 0.5826$.
Daher $[Cr_2O_7]''_0 = A = 0.0480$; $[CrO_4]''_0 = D = 0.0480$. $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$. Thiosulfatlösung $n = 0.01004$.

Dieser Versuch ist so eingerichtet, daß $A = D$, dann geht die Gleichung (7) über in $k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{x A^3 + x^3 A + x^3}{4 A (A - x)^3}$

Tabelle 4.

Zeit t (Min.)	12.0	45.5	69.5	94.5	110.8	235	284	340	408
a cem Thios. pro 2 cem $\log (1000 \cdot x)$	0.55	1.82	2.80	2.80	3.10	4.50	4.90	5.10	5.70
$k'' \cdot 10^5 = 4 A \cdot k' \cdot 10^5$	0.14003	0.66093	0.76140	0.84683	0.89103	1.05288	1.08987	1.10724	1.15554
	2.70	3.13	2.88	2.91	2.96	2.89	2.90	2.67	2.93

Mittelwert: $k'' = 0.00288$; $k' = \frac{0.00288}{4 \cdot 0.048} = 0.0150$.

Versuch V.

$v_1 = 15.53$ cem $K_2Cr_2O_7$, $a = 0.2183$, $+ v_2 = 11.65$ cem $NaOH$ $d = 0.2075$, $+ v_3 = 10.0$ cem KJO_3 , $b = 0.07283$, $+ v_4 = 10.0$ cem KJ $c = 0.5826 = c$.
Daher $[Cr_2O_7]''_0 = A = 0.0463$; $[CrO_4]''_0 = D = 0.0512$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$. Thiosulfatlösung $n = 0.00863$.

Tabelle 5.

Zeit t (Min.)	10.0	23.0	37.0	56.8	65	190	242	402	1323
a cem Thios. pro 2 cem $\log (1000 \cdot x)$	0.50	1.0	1.65	1.90	2.25	4.20	4.80	5.65	8.8
$k'' \cdot 10^5; k' = k' \cdot 12 A^3$	0.03282	0.33385	0.55133	0.61260	0.68603	0.95710	1.01509	1.08590	1.27833
	2.00	1.91	2.21	1.74	1.98	1.85	1.89	1.63	1.74

Mittelwert: $k'' = 1.88 \cdot 10^{-5}$; $k' = \frac{1.88 \cdot 10^{-5}}{12 \cdot 0.0463^3} = 0.0160$.

Versuch VI.

$v_1 = 19.4$ ccm $K_2Cr_2O_7$, $a = 0.2185$, + $v_2 = 19.8$ ccm $NaOH$ $d = 0.2075$

+ $v_3 = 10.0$ ccm KJO_3 , $b = 0.07283$ + $v_4 = 10.0$ ccm KJ $c = 0.5826$.

Daher $[Cr_2O_7'']_0 = A = 0.0369$ $[Cr_4'']_0 = D = 0.0694$ $[JO_3]_0 = B = \frac{1}{2}A$;

$[J']_0 = C = \frac{1}{2}A$.

Thiosulfatlösung $n = 0.00874$ normal.

$\log (AD)^2 = 0.81698 - 6 \log (AD)(2A - D) = 0.06170 - 5 \log [2AD + (2AD)^2]$
 $= 0.71113 - 3$.

Tabelle 6.

Zeit t (Min.)	14.8	39	63.5	210	300	360	1270
a ccm Thios. pro 2 ccm	0.8	0.6	0.8	1.9	2.45	2.90	5.1
$\log (1000 x)$	0.81657 - 1	0.11760	0.24254	0.61820	0.72862	0.80185	1.04702
$k'' \cdot 10^5$	(1.84)	1.47.	1.25	1.12	1.13	1.24	1.06
$k'' = k' \cdot 12A^2$							

Mittelwert: $k'' = 1.24 \cdot 10^{-5}$; $k' = \frac{1.24 \cdot 10^{-5}}{12 \cdot 0.0369^2} = 0.0205$.

Die so aus den einzelnen Messungsreihen abgeleiteten Zahlen für k' sollten nach der Theorie bei allen Versuchen übereinstimmen. Die Schlufstabelle 7 zeigt, daß diese Forderung nicht erfüllt ist.

Zusammenstellung der Ergebnisse von Versuch I—VI.

Tabelle 7.

Versuch	$[Cr_2O_7'']_0 = A$	$[CrO_4'']_0 = D$	k''	k'
I.	0.0480	0.0264	$1.24 \cdot 10^{-5}$	0.0093
III.	0.0616	0.0205	$3.36 \cdot 10^{-5}$	0.0119
II.	0.0550	0.0343	$2.56 \cdot 10^{-5}$	0.0128
IV.	0.0480	0.0480	$[2.88 \cdot 10^{-5}]$	0.0150
V.	0.0463	0.0512	$1.88 \cdot 10^{-5}$	0.0160
VI.	0.0369	0.0694	$1.24 \cdot 10^{-5}$	0.0205

Auf die Tatsache, daß die Werte von k' , die von A und D unabhängig sein sollten, von Versuch zu Versuch verschieden gefunden wurden, soll im folgenden noch zurückgekommen werden.

Versuche mit reinem Dichromat.

Es sei noch eine zweite Serie von Versuchen beschrieben, bei denen reine, nicht vorher mit Natronlauge zum Teil neutralisierte Dichromatlösungen mittels des Jodid-Jodatgemenges zu Chromat verseift wurden. Kaliumdichromat-, Kaliumjodat- und Kaliumjodidlösungen bekannter Molarität wurden, auf 25° vorgewärmt, in solchen Raumverhältnissen gemischt, daß für $t = 0$ die Konzentrationen in der gemischten Lösung $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A$; $[\text{JO}_3'] = B = \frac{1}{3}A$; $[J'] = C = \frac{8}{3}A$ waren. Vernachlässigt man nun die aus den Dichromationen durch Hydrolyse gebildeten Monochromationen und setzt man $[\text{CrO}_4'']_0 = D = 0$, ferner die zurzeit t bestehende Konzentration $[\text{J}_3] = x$, so wird nach der stöchiometrischen Umsetzungsgleichung (3)

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_t = A - x; [\text{JO}_3']_t = \frac{1}{3}(A - x); [J']_t = \frac{8}{3}(A - x); [\text{CrO}_4'']_t = 2x$$

und nach Gleichung (4): $[\text{H}']_t^3 = \frac{K(A - x)}{4x^3}$.

Die Richtigkeit der DUSHMANSchen Gleichung (2) wiederum vorausgesetzt wird nun

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3} \frac{(A - x)^4}{x^3} \quad (8)$$

Die Integration liefert

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3A} \frac{x^3}{(A - x)^3} = \frac{1}{3A} \cdot k', \quad (9)$$

wo

$$k' = k \cdot K \cdot \frac{16}{27} \quad (10)$$

ist.

Dieselbe Formel (9) erhält man, wenn in der Gleichung (7) die Anfangsmonochromatkonzentration $[\text{CrO}_4'']_0 = D = 0$ gesetzt wird.

Die Gleichung (9) ist nur für größere t - und x -Werte gültig; denn namentlich bei Beginn der Reaktion ist ja infolge der normalen Dichromathydrolyse die Dichromatkonzentration kleiner als $A - x$ und die Monochromatkonzentration größer als $2x$. Dieser (rechnerisch schwer zu eliminierende) Fehler ist um so größer, je kleiner die durch die Jodid-Jodatreaktion gebildete Monochromatmenge ist, d. h. je kleiner t ist. Die Gleichung (9) kann daher für kleine t -Werte nur in erster Annäherung gelten, tatsächlich beobachtet man auch bei den in den folgenden Tabellen niedergelegten Ver-

suchen stets ein anfängliches Anwachsen der k' -Werte, erst von $t = 10$ Min. ca. tritt die Konstanz ein.

In den folgenden Tabellen sind in je vier Horizontalreihen die vom Momente der Zugabe der dritten Komponente an gezählten t -Werte in Minuten, die pro 2 ccm der Reaktionslösung im Momente t nötige Anzahl a ccm Thiosulfatlösung des jeweils angegebenen Titors n , dann die aus der Beziehung $x = \frac{a}{4} \cdot n$ berechnete Zeitkonzentration $[J_3]_t$, schließlich die nach der Gleichung (9) $k'' = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{A - x} \right)^3$ gefundenen Werte der Vergleichskonstanten angegeben.

Aus dem Mittelwert von k'' folgt dann die für die Auswertung der Dichromathydrolysenkonstanten wichtige Zahl k' aus der Beziehung

$$k' = \frac{1}{3A} \cdot k''. \quad (9)$$

Die Versuchstemperatur war auch hier 25°.

Versuch VII.

10.0 ccm $K_2Cr_2O_7$, $a = 0.2185$, + 10.0 ccm KJO_3 , $b = 0.0728$, + 10.0 ccm KJ , $c = 0.5826$. Daher $[Cr_2O_7]_0 = A = 0.0728$; $[JO_3]_0 B = \frac{1}{3}A$; $[J]_0 = C = \frac{1}{3}A$. Im Momente t entsprechen 2.0 ccm der Lösung a ccm Thiosulfat $n = 0.00943$.

Daher $x = a \cdot 0.002382$. Berechnung von k' nach Formel (9).

Tabelle 8.

Zeit t (Min.)	1.5	5.1	13.3	29.5	41	65	163	1080
a ccm Thios. pro 2 ccm	2.1	4.3	6.2	8.0	8.9	9.7	11.2	15.9
$x \cdot 100$	0.495	1.014	1.46	1.89	2.10	2.29	2.64	3.75
$k'' \cdot 10^3$ $k'' = 3A \cdot k'$	(0.26)	(0.83)	1.19	1.44	1.61	1.48	1.12	1.10

Mittelwert: $k'' = 0.00137$; $k' = \frac{1}{3A} \cdot k'' = 0.00627$.

Versuch VIII.

Je 10.0 ccm der drei Reagenzien (mit $a = 0.2185$, $b = 0.07283$, $c = 0.5826$) + 8.0 ccm H_2O . $[Cr_2O_7]_0 = A = 0.0575$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{1}{3}A$.

2.0 ccm der Lösung verbrauchen a ccm Thiosulfat 0.00921 normal.

Tabelle 9.

Zeit t (Min.)	7.25	18.5	39.5	170	200	313
a ccm Thiosulfat	3.40	4.95	6.65	9.35	9.65	10.70
$x \cdot 100$	0.783	1.14	1.53	2.15	2.22	2.46
$k'' \cdot 10^3$ $k'' = 3A \cdot k'$	(0.54)	(0.82)	1.21	1.26	1.25	1.34

Mittelwert: $k'' = 0.00126$; $k' = \frac{1}{3A} \cdot k'' = 0.00730$.

Versuch IX.

10.0 ccm Dichromatlösung $a = 0.2185$, + 10.0 ccm KJO_3 $b = 0.07283$

+ 10.0 ccm KJ $c = 0.5826$, + 15.0 ccm H_2O .

$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A = 0.0485$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$.

2.0 ccm der Lösung verbrauchen a ccm Thiosulfatlösung $n = 0.00943$.

Tabelle 10.

Zeit t (Min.)	2.05	7.0	12.5	21.3	40.0	74.3	991
a ccm Thios. pro 2.0 ccm	1.5	2.4	3.0	3.7	4.35	5.30	9.00
$x \cdot 100$	0.854	0.566	0.707	0.872	1.025	1.25	2.12
$k'' \cdot 10^4$	(2.4)	(3.3)	5.0	4.9	4.8	5.6	4.7
$k' = 3A \cdot k''$							

Mittelwert: $k'' = 5.0 \cdot 10^{-4}$; $k' = \frac{1}{3A} \cdot k'' = 0.00344$.

Versuch X.

In 10.0 ccm der drei Reagenzien (wie in Versuch VII u. IX) + 30.0 ccm H_2O .

$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A = 0.0364$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$.

Die Tabelle enthält zwei getrennte Versuche mit verschiedener Thiosulfat-
konzentration.

Tabelle 11.

Zeit t (Min.)	3.8	9.8	16.0	21.8	47.8	186	263	360	377
a ccm Thios. pro 2.0 ccm.	1.0 ¹	1.5 ¹	2.0 ¹	2.25 ²	3.0 ²	4.3 ¹	4.5 ¹	5.1 ¹	5.3 ²
$x \cdot 10^3$	2.36	3.54	4.71	5.17	6.90	10.14	10.6	12.0	12.2
$k'' \cdot 10^4$	(0.88)	(1.28)	(2.06)	(2.04)	2.68	3.09	2.64	3.32	3.38
$k' = 3A \cdot k''$									

Mittelwert: $k'' = 2.86 \cdot 10^{-4}$; $k' = \frac{1}{3A} \cdot k'' = 0.00262$.

Versuch XI.

Je 10.0 ccm der drei Reagenzien (mit $a = 0.2185$; $b = \frac{1}{3}a$; $c = \frac{2}{3}a$)

+ 50.0 ccm H_2O . $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A = 0.0273$; $B = \frac{1}{3}A$; $C = \frac{2}{3}A$.

2.0 ccm der Lösung verbrauchen a ccm Thiosulfatlösung $n = 0.00943$.

Tabelle 12.

Zeit t (Min.)	2.6	12.5	165.5	243
a ccm Thios. pro 2.0 ccm	0.6	1.1	2.65	2.75
$x \cdot 10^3$	1.41	2.59	6.25	6.48
$k'' \cdot 10^4$	(0.63)	0.92	1.58	1.24
$k' = 3A \cdot k''$				

Mittelwert: $k'' = 0.000123$; $k' = \frac{1}{3A} \cdot k'' = 0.00150$.

¹ Thiosulfatlösung $n = 0.00943$.

² Thiosulfatlösung $n = 0.00921$.

Bei der Berechnung der kinetischen Versuche VII—XI, deren Endresultate in den k' -Werten der Tabelle 14 niedergelegt sind, wurde die Formel $k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3A} \frac{x^3}{(A-x)^3}$ (9) angewandt, die deshalb nur angenähert gilt, weil die Anfangsmonochromatkonzentration gleich Null gesetzt wurde, was streng genommen unzulässig ist. Trotzdem sind die aus höheren t -Werten berechneten Konstanten ihrem Absolutwerte nach richtig, wie aus einer Anwendung der exakteren Formel (7) auf diese Versuche hervorgeht.

Konstruiert man aus den experimentellen Daten von Versuch VIII (Tabelle 9, S. 112) eine Kurve, die die dort angegebenen x -Werte als Funktion von t darstellt, so findet man, daß für $t = 19.0$ Min. $x = 0.0115$ wird. In diesem Zeitmomente ist also die Dichromatkonzentration $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_1 = A - x = 0.0575 - 0.0115 = 0.0460$ die Monochromatkonzentration $[\text{CrO}_4'']_0 = 2x = 0.0230$. Dieser Zeitpunkt $t = 19$ ist deshalb herausgegriffen weil er als neuer Nullpunkt gewählt, die rechnerische Anwendung von Formel (7) sehr erleichtert.

Für den neuen Nullpunkt ist $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A_1 = 0.0460$; $[\text{CrO}_4'']_0 = D_1 = 0.0230 = \frac{A_1}{2}$. Führt man nun die neuen Zeitwerte $t_1 = t - 19$ und neue x_1 -Werte $x_1 = x - 0.0115$ ein, so ergibt sich eine exaktere Berechnung von k' , wenn man die auf den neuen Zeitnullpunkt bezogenen Koeffizienten und Variablen in Formel (7) einsetzt.

Da $D_1 = \frac{A_1}{2}$, so geht Formel (7) über in

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{48 A_1} \frac{3(x_1 A_1^2 + 3 x_1^2 A_1) + 13 x_1^3}{(A_1 - x_1)^3} = \frac{1}{48 A_1} \cdot k''.$$

Die nach dieser Formel berechneten k'' -Werte finden sich in der folgenden Tabelle, sie zeigen sehr gute Konstanz, und der aus dem Mittelwert $k'' = 0.0167$ nach $k' = \frac{k''}{48 A_1}$ gefundene Wert $k' = 0.00757$ stimmt mit dem oben aus Formel (9) berechneten Wert $k' = 0.00730$ gut überein.

Berechnung von Versuch VIII nach Gleichung (7).

$$A_1 = 0.0460; D_1 = 0.0230 = \frac{1}{2}A_1; B_1 = \frac{1}{2}A_1; C_1 = \frac{1}{2}A_1.$$

$$k' = \frac{1}{t_1} \frac{3(x_1 A_1^2 + 3x_1^2 A_1) + 13x_1^3}{48 A_1 (A_1 - x_1)^3} = \frac{1}{48 A_1} \cdot k''$$

Tabelle 13.

Zeit t_1	20.5	151	181	295
$x_1 \cdot 100$	0.381	1.00	1.07	1.29
$x_1 \cdot A_1^2 \cdot 10^5$	0.806	2.12	2.27	2.74
$3 x_1^2 A_1 \cdot 10^5$	0.200	1.88	1.58	2.31
$13 x_1^3 \cdot 10^5$	0.719	1.31	1.60	2.81
$\log (A_1 - x_1)^3$	0.87563	0.66814	0.64295	0.55829
$k'' \cdot k'$	(0.0201)	0.0168	0.0165	0.0168
$= 48 A_1 \cdot k'$				

$$\text{Mittelwert } k'' = 0.0167; k' = \frac{1}{48 A_1} \cdot k'' = 0.00757.$$

Die direkte Berechnung nach Formel (9) ergab $k' = 0.00780$ (Tabelle 9).

Zusammensetzung der Resultate von Versuch VII—XI.

Tabelle 14.

Versuch	$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A$	k''	k'
VII.	0.0728	0.00137	0.00627
VIII.	0.0575	0.00126	0.00757
IX.	0.0485	0.000500	0.00344
X.	0.0364	0.000286	0.00262
XI.	0.0273	0.000123	0.00150

Aus der Zusammenstellung (Tabelle 14) ersieht man, daß auch hier wieder die Werte für $k' = \frac{k \cdot K \cdot 16}{27} (10)$, die nach der Theorie von Versuch zu Versuch einander gleich sein müßten, stark voneinander abweichen. Wenn man von Versuch VIII mit $k' = 0.00757$ absieht, so erkennt man ein Abnehmen der k' -Werte mit sinkender Anfangskonzentration A . Rein empirisch läßt sich eine sehr merkwürdige Beziehung ableiten, die wohl kaum auf einem Zufall beruhen dürfte. Es ist nämlich die Reaktionskonstante k' bei Versuch VIII, IX, X, XI direkt proportional der $3/2$ ten Potenz der Dichromatnullkonzentration A und es gilt (von Versuch VIII abgesehen) die Beziehung $k' = \text{konst. } A^{3/2}$ wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 15.

Versuch	VII	IX	X	XI
$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A$	0.0728	0.0485	0.0364	0.0273
$k' \cdot 10^3$	6.27	3.44	2.62	1.50
$\text{konst.} = \frac{k'}{A^{\frac{1}{2}}}$	0.32	0.32	0.37	0.33

Die theoretische Deutung dieser Regelmäßigkeit ist noch nicht gelungen, zumal der experimentell gerade sehr einwandfreie Wert $k' = 0.00757$ von Versuch VIII ihr nicht entspricht. Für die k' -Werte der ersten Versuchsreihe (I—VI), die in der oben stehenden Tabelle 7 zusammengestellt sind, läßt sich keinerlei Abhängigkeit von A und D konstruieren.

Man wird annehmen müssen, daß irgend eine bei dem Gesamtvorgange der Dichromatverseifung durch das Jodid-Jodatgemenge sich bildende Substanz einen katalytischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion $6\text{H}' + 5\text{J}' + \text{JO}_3' = 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ hat. Da die k' -Werte namentlich bei der ersten Versuchsreihe mit definierter Monochromatanfangskonzentration über das ganze Zeitgebiet oft sehr gute Konstanz zeigen, so kann dieser Einfluß nicht von den Stoffen variabler Konzentration ($\text{Cr}_2\text{O}_7''$, CrO_4'' , JO_3' , J' , J_3' , K') stammen. Die aktive Masse des unbekannten Katalysators müßte vielmehr im einzelnen Versuch konstant, aber von Versuch zu Versuch verschieden sein. Unregelmäßigkeiten, die der hier diskutierten ähnlich waren, wurden nun weder bei der kinetischen Untersuchung der Einwirkung von Essigsäure auf $\text{KJO}_3 - \text{KJ}$ beobachtet, noch bei der anschließenden Arbeit über Polymolybdate (II). Nun können bei den gewählten Versuchsbedingungen, d. h. bei den sehr kleinen vorhandenen $[\text{H}']$ -Werten, die Polymolybationen nicht auf die Monojodionen unter Bildung freien Jods wirken, wohl aber ist die in Dichromatlösungen durch Hydrolyse entstehende H' -Konzentration bei dem höheren Oxydationspotential der Chromsäure hinreichend groß, um eine Wechselwirkung von Dichromat und neutralem Jodid unter Bildung von Jod und niederwertigen Chromverbindungen in geringem Maße zu ermöglichen. Die Reduktion des Dichromats durch Jodkalium, wodurch kleine Mengen freien Jods entstehen, ist, wie zwei unten stehende Versuche zeigen, viel zu geringfügig, um die kinetische Untersuchung der Hauptreaktion $3\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 5\text{J}' + \text{JO}_3' = 6\text{CrO}_3'' + 3\text{J}_2$ wesentlich zu stören, wohl aber könnten die aus

Dichromat und Jodid in kleiner Menge entstehenden schwerlöslichen Verbindungen mit niederwertigem Chrom zu katalytischer Tätigkeit fähig sein.

Die Störungsreaktion: Kaliumdichromat und Jodkalium.

Im vorhergehenden sind Messungen und Berechnungen über die Kinetik der Dichromatverseifung durch das Jodid-Jodatgemisch mitgeteilt. Die Methode ist nur dann berechtigt, wenn die nebenher verlaufende Wechselwirkung zwischen Dichromat- und Jodionen, die ebenfalls freies Jod liefert, in ihrer Geschwindigkeit hinter der Hauptreaktion beträchtlich zurückbleibt. Zunächst wurde ein Gemenge von Dichromat und Monochromat mit Jodkalium allein, d. h. ohne Jodatzusatz in Reaktion gebracht, die Ausgangskonzentrationen $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0$, $[\text{CrO}_4'']_0$ und $[\text{J}']_0$ wurden ebenso gewählt wie in Versuch III, Tabelle 3.

Versuch XII.

11.65 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2185 + 3.5 ccm NaOH 0.2075 + 10.0 ccm H_2O
+ 10.0 ccm KJ 0.5826.

$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A = 0.0616$; $[\text{CrO}_4'']_0 = D = 0.0205$; $[\text{J}']_0 = C = \frac{1}{3}A$.

2.0 ccm der Mischung verbrauchten a' ccm Thiosulfat 0.00874 n.

Versuch III.

11.65 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2185 + 3.5 ccm NaOH 0.2075 + 10.0 ccm KJO_3 0.007283
+ 10.0 ccm KJ 0.5826.

$[\text{Cr}_2\text{O}_7'']_0 = A = 0.0615$; $[\text{CrO}_4'']_0 = D$; $[\text{JO}_3']_0 = \frac{1}{3}A$; $[\text{J}']_0 = \frac{1}{3}A$

2.0 ccm der Mischung verbrauchten a ccm Thiosulfat 0.00874.

Tabelle 16.

Zeit t	12.3	22	42	49	63	113	218
(XII) a'	0.04	0.07	0.13	0.16	0.19	0.24	0.31 (interpoliert)
(III) a	8.2	3.95	5.90	0.26	6.80	8.50	10.40

Nach dieser Zusammenstellung erreicht a' jeweils nur 1—2% der Titrationszahl a , es läßt sich aber zeigen, daß durch die betrachtete Nebenreaktion der kinetisch wichtige x -Wert im allgemeinen um viel weniger als 1% gefälscht wird. Denn bei dem oben angeführten Kontrollversuche XII bleibt ja $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']$ und $[\text{CrO}_4'']$, also auch $[\text{H}']$ über das ganze Versuchszeitgebiet sehr nahe konstant.

Bei dem zum Vergleiche herangezogenen Hauptversuche III aber wird $[\text{Cr}_2\text{O}_7'']$ kleiner, während $[\text{CrO}_4'']$ steigt; die für die Geschwindigkeit der Störungsreaktion wahrscheinlich in hoher Potenz maßgebende H^- -Konzentration wird also rasch kleiner als die $[\text{H}']$ -

Konzentration des jodatlosen Hilfsversuches XII. Die störende Jodentwicklung durch Chromatreduktion kann also im Hauptversuche III nicht die im Hilfsversuche XII beobachtete Höhe erreichen. Bei der kinetischen Betrachtung der Hauptreaktion ist also der durch Chromatreduktion bedingte Fehler zu vernachlässigen.

Bei der zweiten Versuchsserie VII—XI, wo nicht teilweise neutralisiertes Dichromat zur Anwendung kam, ist zwar der scheinbare prozentische Fehler $\frac{a'}{a} \cdot 100$ größer als bei III/XII. Der wirkliche Fehler ist aber auch hier viel kleiner als der in den Hilfsversuchen beobachtete, weil bei den Versuchen mit Jodat durch die Chromatbildung die $[H^+]$ -Werte rasch fallen, während sie in den jodatlosen Kontrollversuchen annähernd konstant bleiben.

Die hier behandelte Nebenreaktion der Chromatreduktion kann nun aber herangezogen werden, um die oben ausgesprochene Ansicht einer katalytischen Wirksamkeit von Chromverbindungen zu stützen. Läßt man nämlich Mischungen von hoch konzentrierten $K_2Cr_2O_7$ - und KJ-Lösungen längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich ein sehr schwer lösliches, braunes mikrokristallines Pulver aus, das Kalium und Wasser und das Chrom nur teilweise in der sechswertigen Form enthält. Es ist möglich, daß diese schwer lösliche Verbindung, wahrscheinlich ein Kaliumchromichromat¹ den im heterogenen System wirksamen Katalysator darstellt.

Bestimmung der kinetischen Konstanten k .

Die in dieser Arbeit niedergelegten Versuche über die Kinetik der Dichromatverseifung durch Kaliumjodidjodat sollten dazu dienen, die Konstante der Dichromathydrolyse

$$K = \frac{[H^+]^2[CrO_4'']^2}{[Cr_2O_7'']} \quad (4)$$

zahlenmäßig abzuleiten. Diese Gleichgewichtskonstante ist mit der DUSHMANSchen kinetischen Konstante k verknüpft durch die Beziehung (6) und (10)

$$k' = \frac{k \cdot K \cdot 16}{27},$$

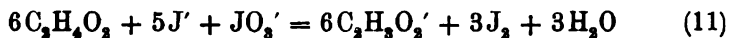
wo k' der aus 12 oben beschriebenen Versuchen hervorgehende Geschwindigkeitskoeffizient der Dichromatverseifung ist. Nun ist

¹ Vergl. auch WEINLAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3784.

zwar k' nach den oben gegebenen Ausführungen wahrscheinlich infolge unbestimmter katalytischer Einflüsse noch unsicher, und die genaue Berechnung von K muß noch verschoben werden. Trotzdem wurde die für diese künftige Berechnung notwendige kinetische Konstante k , die DUSHMAN (l. c) nur durch ein Annäherungsverfahren ermittelte, mittels einer theoretisch abgeleiteten und experimentell geprüften Integralformel für die Temperatur 25° neu bestimmt.

Es wurde die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf ein Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat in ihrem zeitlichen Verlaufe theoretisch und praktisch verfolgt.

Wenn man zu einer Lösung, die gleichzeitig Kaliumjodid und Kaliumjodat enthält, verdünnte Essigsäure setzt, so wird freies Jod mit einer Anfangsgeschwindigkeit entstehen, die den zunächst vorhandenen $[J^-]$ - und $[JO_3^-]$ -Werten und der zunächst noch relativ großen Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Hat aber einmal die Jodabscheidung begonnen, so entstehen nach der stöchiometrischen Umsetzungsgleichung

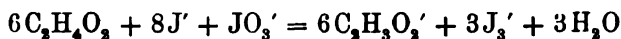


sofort größere Mengen von Acetationen, die nun durch ihre Massenwirkung die Dissoziation der noch nicht neutralisierten Essigsäure herabdrücken. Dadurch nimmt der Wert von $[H^+]_t$ in raschem Tempo ab und noch mehr verringert sich im Verlaufe der Acetatbildung die Geschwindigkeit der Jodentwicklung, die ja proportional dem Werte von $[H^+]^2$ bleibt. Das Gesamtbild des kinetischen Vorganges führt zu der im folgenden abgeleiteten Formel.

Lösungen von Essigsäure, Jodkalium und Kaliumjodat werden zusammengemischt, im ersten Augenblicke sei

$$[C_2H_4O_2]_0 = A; [J']_0 = C; [JO_3']_0 = B$$

t Minuten nach der Mischung seien x g-Mol/Liter J_2 oder richtiger x g-Mol/Liter J_3' entstanden, dann sind nach der Gleichung



$2x C_2H_4O_2$; $\frac{8}{3}x J' - \frac{1}{3}JO_3'$ verschwunden und $2x C_2H_3O_2'$ entstanden, die maßgebenden Zeitkonzentrationen werden also

$$[C_2H_4O_2]_t = A - 2x; [JO_3']_t = B - \frac{1}{3}x; [J']_t = C - \frac{8}{3}x; [C_2H_3O_2']_t = 2x$$

Aus der bekannten Dissoziationskonstanten K der Essigsäure folgt dann

$$[\text{H}\cdot]_t = \frac{K \cdot (A - 2x)}{2x}$$

und es wird nun nach der von DUSHMAN festgesetzten Reaktionsordnung für die Jodwasserstoff-Jodsäurereaktion:

$$\frac{d[\text{J}_2]}{dt} = k[\text{H}\cdot]^2[\text{J}\cdot]^2[\text{JO}_2]$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{K^2(A - 2x)^2}{4x^2} \left(C - \frac{8}{3}x\right)^2 \left(B - \frac{1}{3}x\right).$$

Bei den folgenden Versuchen wurden nun die Mischungsverhältnisse von Essigsäure, Jodid und Jodat so gewählt, daß die Anfangskonzentrationen A , C und B dieser drei Stoffe der Beziehung $a = \frac{A}{2} = \frac{3}{8}C = 3B$ entsprechen. Dann geht obige Differentialgleichung über in

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K^2 \cdot 4 \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3} \frac{\left(\frac{A}{2} - x\right)^5}{x^2} = k' \frac{\left(\frac{A}{2} - x\right)^5}{x^2} = k' \frac{(a - x)^5}{x^2},$$

(wenn $a = \frac{A}{2}$ gesetzt wird), die sich in dieser Form leicht integrieren läßt.

Es wird

$$k' = \frac{k \cdot K^2 \cdot 64}{27} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{12a^2} \cdot \frac{x^3(a - x)}{(a - x)^4} = \frac{1}{12a^2} \cdot k''. \quad (12)$$

Diese Gleichung (12) paßt sich nun dem experimentell gefundenen Verlaufe der $x = \text{funkt. } (t)$ -Kurve in vorzüglicher Weise an, die rasche Abnahme des Differentialquotienten $\frac{dx}{dt}$ erfolgt in der von der Theorie geforderten Gesetzmäßigkeit. Damit ist der ganze Ansatz experimentell bestätigt und die aus zusammengehörigen xt -Werten berechneten Vergleichskonstanten k' liefern nun nach Beziehung $k' = \frac{k \cdot K^2 \cdot 64}{27}$ den Absolutwert der DUSHMANSchen Konstante k , wenn man die Dissoziationskonstante der Essigsäure mit $K = 1.80 \cdot 10^{-5}$ einführt.

In den folgenden Versuchen ist die zahlenmäßige Prüfung des ganzen Ansatzes durchgeführt. Am Kopfe der unten stehenden

Tabellen sind die Mischungsverhältnisse der drei Komponenten angegeben, aus denen sich die Nullkonzentrationen $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = A$; $[\text{JO}_3']_0 = B$; $[\text{J}']_0 = C$, die stets nach der Beziehung

$$\frac{A}{2} = a = 3B = \frac{3}{8}C$$

ausgeglichen sind, berechnen lassen. t Min. nach dem Hinzufügen der Jodidlösung werden der Versuchslösung 2.0 ccm entnommen, und sofort mit Wasser auf das 10fache Volum verdünnt, wodurch die Jodentwicklung praktisch sistiert wird.

Der Verbrauch von Thiosulfatlösung der Normalität n beträgt b ccm (zweite Horizontalreihe) pro 2.0 ccm Lösung. Daher

$$[\text{J}_3']_t = x = \frac{b}{4} \cdot n.$$

Die Werte von $\log x^3$ sind in den Tabellen vermerkt, die letzte Horizontalreihe bringt die Werte von

$$k'' = k' \cdot 12a^3 = \frac{1}{t} \frac{x^3(4a - x)}{(a - x)^4} \quad [\text{Gleichung (12)}].$$

Es sei bemerkt, daß schon kleine Ungenauigkeiten in der Bestimmung von b und damit von x , namentlich bei höheren x -Werten den Schlufswert k'' sehr stark beeinflussen. So würde z. B. bei Versuch II für $t = 88$ min eine Unsicherheit von $\pm 1.5\%$ im gefundenen b -Wert mit $\pm 20\%$ in das Schlufsergebnat k'' eingehen. Die dritten Stellen in den angegebenen k'' -Zahlen haben daher nur algebraische Bedeutung. Für die Anfangswerte von b und x bringt der durch die Mischungsdauer bedingte Zeitfehler Unsicherheiten in das Endresultat.

Versuchstemperatur 25° .

Versuch I.

100.0 ccm CH_3COOH 0.1022 mol. + 23.38 ccm KJO_3 0.07283 mol. + 23.38 ccm KJ

0.5826 mol. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = A = \frac{100}{146.8} \cdot 0.1022$; $a = \frac{A}{2} = 0.0348$.

$[\text{JO}_3']_0 = B = \frac{1}{3}a$; $[\text{J}']_0 = C = \frac{2}{3}a$.
Thiosulfat $n = 0.0095$ $x = b \cdot 0.00237$.

Tabelle 17.

Zeit t (Min.)	5.8	9.0	13.5	30.8	51.0	88.3	128.5
b ccm Thios. pro 2.0 ccm	7.9	8.45	8.52	9.70	10.20	10.55	10.83
$\log 10^6 x^3$	0.81933	0.90702	0.96357	1.08675	1.15224	1.21458	1.23033
$k'' = 12 a^3 k'$	2.11	2.29	2.22	2.38	2.54	2.20	2.19

Mittelwert: $k'' = 2.27$ $k' = \frac{1}{12 a^3} k'' = 156$.

Versuch II.

100.0 ccm CH_3COOH 0.1022 mol. + 23.38 ccm KJO_3 0.7283 mol.
+ 23.38 ccm KJ 0.5826 mol. + 40 ccm H_2O .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = A = \frac{100}{186.8} \cdot 0.1022; a = \frac{A}{2} = 0.0274.$$

$$[\text{JO}_3']_0 = B = \frac{1}{2}a; [\text{J}']_0 = C = \frac{1}{2}a. \text{ Thiosulfat } n = 0.00940 \quad x = b \cdot 0.00235.$$

Tabelle 18.

Zeit t (Min.)	2.5	8.0	23.0	41.2	73.2	230	320
b ccm Thios. pro 2.0 ccm	4.90	6.10	6.93	7.30	7.80	8.50	8.65
$\log (10^3 x^3)$	0.17721	0.46920	0.63447	0.70317	0.78948	0.90147	0.92427
$k'' = 12 a^3 \cdot k'$	(0.92)	1.19	1.15	1.04	1.12	1.04	(0.92)

$$\text{Mittelwert: } k'' = 1.13; k' = \frac{1}{12 a^3} \cdot k'' = 126.$$

Versuch III.

100.0 ccm CH_3COOH 0.0511 mol. + 11.69 ccm KJO_3 0.07283 mol.
+ 11.69 ccm KJ 9.5826 mol.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = A = \frac{100}{123.4} \cdot 0.0511 \cdot a = \frac{A}{2} = 0.0207.$$

$$[\text{JO}_3']_0 = B = \frac{1}{2}a; [\text{J}']_0 = C = \frac{1}{2}a. \text{ Thiosulfat } n = 0.00950.$$

Tabelle 19.

Zeit t (Min.)	2.0	6.0	10.25	28.0	150	335
b ccm Thios. pro 2 ccm	3.20	4.0	4.30	4.95	5.90	6.28
$\log [x^3 \cdot 10^3]$	0.64189-1	0.93262-1	0.02685	0.21027	0.43899	0.51927
$\log [(4a-x) \cdot 10^3]$	0.87622	0.86510	0.86094	0.85126	0.83795	0.83187
$\log [10^3 (a-x)^4]$	0.46908	0.19688	0.08476	0.79759-1	0.80428-1	0.03872-1
$\log [10^3 x^3 (4a-x)]$	0.51811	0.79772	0.88779	1.06153	1.27658	1.35114
$k'' = 12 a^3 \cdot k'$	0.60	0.66	0.62	0.66	0.62	0.59

$$\text{Mittelwert: } k'' = 0.62 \quad k' = \frac{1}{12 a^3} \cdot k'' = 123.$$

Zusammenstellung der Resultate von Versuch I—III.

Wie die Theorie (Formel 12) es verlangt, ergibt sich der Schlufswert von k' als nahe unabhängig von der Verdünnung, wie folgende Tabelle (20) zeigt:

Tabelle 20.

Versuch	$a = \frac{A}{2}$	k''	$k' = \frac{1}{12 a^3} \cdot k''$
I	0.0348	2.27	156
II	0.0274	1.13	126
III	0.0207	0.62	123

Berechnung der Hydrolysenkonstanten K aus der kinetischen Konstante k .

Aus den Werten von k' der Tabelle 20 folgt nun zunächst die kinetische Konstante k , die die Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen H^- , J' - und JO_3' -Ionen bei 25° regelt.

Nach Gleichung (12) ist

$$k' = \frac{k \cdot K^2 \cdot 64}{27}.$$

Hier bedeutet k' die Konstante der Essigsäureversuche, k die DUSHMANSche Konstante und K die Dissoziationskonstante der Essigsäure.

Setzt man

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.80 \cdot 10^{-5},$$

so wird

$$k = \frac{123 \cdot 27}{64 \cdot 1.8^2} \cdot 10^{10} = 1.6 \cdot 10^{11} \text{ (25\%)}. \quad \text{F\u00fcr die beiden h\u00f6heren } \alpha\text{-Werte (Tabelle 20) wird } k = 1.64 \cdot 10^{11} \text{ und } k = 2.0 \cdot 10^{11}. \text{ Denkt man sich also eine L\u00f6sung, in der } [\text{H}^+], [\text{J}^-], [\text{JO}_3^-] \text{ stets gleich 1 gehalten werden, so wird die Zeit } \frac{1}{2} \cdot 10^{-11} \text{ Minuten oder } 3 \cdot 10^{-10} \text{ Sekunden notwendig sein, um 1 g-Mol } \text{J}_2 \text{ pro 1 Liter L\u00f6sungsvolum zu erzeugen.}$$

Mittels der kinetischen Konstante $k = 1.7 \cdot 10^{11}$ (im Mittel) l\u00e4sst sich nun K , die Konstante der Dichromathydrolyse, vorl\u00e4ufig allerdings nur der Gr\u00f6\u00dfenordnung nach berechnen. Greift man aus der Tabelle 7, S. 34 den mittleren Wert $k' = 0.015$ heraus, so wird nach Gleichung (6)

$$k' = \frac{16}{27} \cdot k \cdot K; \quad K = \frac{27}{16} \cdot \frac{0.015}{1.7} \cdot 10^{-11};$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{''}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}]} = 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ (25\%)}. \quad \text{Der Wert der Konstanten ist aus den im vorhergehenden angefu\u00fchrten Gr\u00fcnden nur als ein vorl\u00e4ufiger anzusehen, er kann aber, wenn die vermuteten katalytischen Einfl\u00fcsse sich experimentell nachweisen und zahlenm\u00e4\u00dfig fassen lassen, leicht zu einem definitiven gemacht werden.}$$

Aus dem gegebenen Werte $K = 1.5 \cdot 10^{-18}$ folgt, da\u00df eine 0.1 molare $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -L\u00f6sung die Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+] = \sqrt[4]{1.5 \cdot 10^{-18} \cdot 0.1} = 0.00035$ enth\u00e4lt. Danach w\u00e4re also eine 0.1 molare $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -L\u00f6sung zu 0.18% im Sinne der Gleichung (1) hydrolytisch gespalten.

M\u00fcnchen, Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1906.

Über die Peroxyde des Wismuts.

V. Mitteilung.¹

Die Oxydation von Wismutverbindungen bei Gegenwart von Natronlauge und das sogen. „Natriummetawismutat“.

Von

A. GUTBIER und R. BÜNZ.

In Ergänzung unserer vorhergehenden Mitteilungen wollen wir im folgenden kurz² zeigen, daß bei der Oxydation von Wismutverbindungen bei Gegenwart von Natronlauge nicht dieselben Produkte erhalten werden, wie bei Gegenwart von Kalilauge.

Schon CHRISTIAN DEICHLER³ hat vergeblich versucht, ein „Natriumsalz der Wismutsäure“ darzustellen und wir haben DEICHLERs Versuch mehrfach mit dem gleichen, negativen Resultate wiederholt: im Anschluß hieran haben wir noch alle von uns früher angewandten Oxydationsmittel auf verschiedene Wismutverbindungen bei Gegenwart von Natronlauge verschiedenster Konzentration wirken lassen und niemals ein Präparat erhalten, das auch nur einigermaßen als ein sogen. „Natriumsalz“ einer sogen. „Wismutsäure“ hätte aufgefaßt werden können.

Alle so erhaltenen hellbraungefärbten Reaktionsprodukte sind in heißer Salpetersäure glatt löslich, dadurch also fundamental von den zur sogen. „Wismutsäure“ gehörigen Peroxyden verschieden.⁴

¹ Vorhergehende Mitteilungen: *Z. anorg. Chem.* 48. 162 und 294; 49, 432 und 50, 210.

² Siehe die Dissertation von R. BÜNZ.

³ *Z. anorg. Chem.* 20, 115.

⁴ Durch Wasser vom überschüssigem Alkali nicht zu befreien und total unhomogen zeigen diese Präparate auch nur geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff und enthalten als Bestandteile Wismut, Natrium und Wasser in wechselnden Mengen, selbst wenn man unter absolut gleichen Versuchsbedingungen arbeitet.

Nun hat JACOB LORCH¹ angegeben, daß er die Kombination von zwei Oxydationsmitteln — Natriumperoxyd und Chlor —, die einzeln angewandt keine zufriedenstellenden Resultate lieferten, mit Erfolg zur Gewinnung von sogen. „Natriumetawismutat“ angewandt habe. Er beschreibt das „Natriumsalz der Metawismutsäure“ als ein braungefärbtes, etwas hygroskopisches, die charakteristischen Eigenschaften aller Peroxyde teilendes Pulver, das recht unbeständig ist, einen Teil seines Sauerstoffs leicht verliert und so z. B. beim Behandeln mit genannten Säuren, bei der Einwirkung von Kohlendioxyd in der Wärme, sowie beim Kochen mit Wasser in ein Gemenge von „weniger hohen Oxyden des Wismuts“ übergeht; bei Veränderungen in den Gewichtsverhältnissen entstehen nach LORCH stets Produkte von gleicher Zusammensetzung.

Genau² nach Vorschrift von LORCH wurde ein trocken verriebenes Gemenge von 10 g frisch bereitetem Wismuthydroxyd und 25 g Natriumperoxyd mittels einer Kältemischung abgekühlt und unter aller nur erdenklichen Vorsicht mit einer auf 0° abgekühlten Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 250 g Wasser nach und nach in geringen Quantitäten gemischt;³ trotz der konstant gehaltenen niederen Temperatur trat eine ziemlich bedeutende Sauerstoffentwicklung auf. Die Suspension färbte sich zunächst rotbraun, nachdem bei 0° 2 Stunden lang ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet worden war, schmutzig rotbraun und schließlic nach dem vorgeschriebenen Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung schwarzbraun; wir versuchten vergeblich, das in heißer konzentrierter Salpetersäure total lösliche und sich beim Kochen mit Wasser heller braun färbende Produkt nach LORCH mit Wasser von 50° auszuwaschen, das Filtrat reagierte aber noch nach 3 Wochen lang fortgesetztem Waschen alkalisch! Das nach LORCHS Angaben getrocknete Produkt enthielt 3.81% aktiven Sauerstoff.

Wir verrieben jetzt das Präparat vorschriftsmäßig wieder trocken mit der 1½-fachen Menge Natriumperoxyd, beobachteten, daß es auf

¹ Inaugural-Dissertation, München 1893. GMELIN KRAUT (1897) II; 2, 1005.

² Wir beschränken uns hier auf kurze, charakteristische Angaben und verweisen bezüglich aller Einzelheiten auf die Dissertation von R. BÜNZ.

³ Die auf 0° abgekühlte Natronlauge erwärmte sich beim Auftropfen auf das in der Kältemischung stehende Gemisch, so daß wir jedesmal nach Zugabe einiger Kubikzentimeter geraume Zeit warten mußten, bis die Temperatur 0° wieder erreicht war.

Zugabe der ersten Tropfen Natronlauge von 0° unter bedeutender Sauerstoffentwicklung und Erwärmung eine hellgelbe und dann beim Einleiten von Chlor wieder eine dunkelbraune Farbe annahm, und gewannen so ein Produkt, das nach tagelangem erfolglosen Auswaschen in konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand löslich war und 4.05% aktiven Sauerstoff enthielt.

Der Rest des Präparats wurde zum dritten Male in gleicher Weise mit dem Resultate oxydiert, daß schließlich ein in heißer konzentrierter Salpetersäure total lösliches, mit Wasser von 50° vom überschüssigen Alkali nicht zu befreiendes braungefärbtes Pulver mit einem Gehalte von 3.8% O vorlag.¹

Die Wiederholungen der Versuche hatten stets den gleichen Erfolg.

Im allgemeinen besaßen alle Präparate eine braune Farbe und waren in konzentrierter Salpetersäure vollständig löslich, was man von einem sogen. „Salz“ einer sogen. „Wismutsäure“ niemals erwarten dürfte!

Die bei jedesmal dreifach wiederholter Oxydation erhaltenen Peroxyde enthielten 1.49—4.70% O, 70.09—88.22% Bi_2O_3 , 6.83 bis 20.01% Na_2O und 2.48—7.00 H_2O .

Auf Grund der von uns erhaltenen Resultate halten wir uns zu der Schlussfolgerung berechtigt, daß es bei der Gegenwart von Natronlauge nicht gelingt, Wismutverbindungen darzustellen, welche sich von der sogen. „Wismutsäure“ ableiten lassen.

¹ LORCHS Methode nimmt, wie wir doch mitteilen möchten, etwa 3 Wochen in Anspruch, wenn man überhaupt darauf verzichtet, das resultierende Produkt jedesmal mit Wasser von 50° quantitativ auszuwaschen; letztere Operation ist überhaupt hier sehr zeitraubend, weil sich das Oxydationsprodukt sehr schwer absetzt. LORCH hat sein Präparat aus diesem Grunde mit Chlornatriumlösung ausgewaschen; wir haben aber gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Niederschläge Chlornatrium hartnäckig zurückhalten.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1906.

Über die umkehrbare Einwirkung von Sauerstoff auf Chlormagnesium.

Berichtigung zu der
gleichnamigen Abhandlung von F. HABER und F. FLEISCHMANN.

Von
F. HABER.

Die gleichzeitig erschienenen Arbeiten¹ von MOLDENHAUER und von FLEISCHMANN und HABER über die im Titel genannte Reaktion laden zu einem Vergleich der Ergebnisse ein. In beiden Arbeiten wird die Wärmetönung der Reaktion für Temperaturen gegen 600° C mit Hilfe der van't HOFF'schen Gleichung aus dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten berechnet. MOLDENHAUER benutzt zur Bildung der Gleichgewichtskonstanten die Werte der Volumprocente von Chlor und Sauerstoff, während wir diejenigen der Partialdrucke verwendet haben. Da MOLDENHAUER bei 1 Atm. Druck arbeitet, so sind die Volumprocente nichts anderes als die Partialdrucke, ausgedrückt in Hundertstel, statt in ganzen Atmosphären. MOLDENHAUER spricht sie versehentlich für die Konzentrationen an. Wenn seine Gase bei zwei mit ungleicher Temperatur gemachten Versuchen gleiche Volumprocente an einem Bestandteil aufweisen, so ist, im Hinblick auf den bei beiden Temperaturen gleichen Gesamtdruck, die Konzentration jenes Bestandteiles nicht gleich, sondern im Verhältnis der absoluten Versuchstemperaturen verschieden. Dieser Sachverhalt bedingt, daß die von MOLDENHAUER berechnete Wärmetönung sich nicht auf konstantes Volumen, sondern gleich der von uns berechneten auf konstanten Druck bezieht. Beide Werte sind also ohne Umrechnung vergleichbar und ihre Übereinstimmung (–5600 g cal und –5736 g cal) vortrefflich.

Die Übereinstimmung beweist, daß die Gleichgewichtskonstanten denselben Gang haben. Sie unterscheiden sich aber, wie

¹ Z. anorg. Chem. 51, 396 und 369.

man bei Vergleichung bemerkt, um den konstanten Faktor hundert. Die Verschiedenheit der benutzten Druckeinheit, die bei uns hundertmal größer als bei MOLDENHAUER ist, begründet nur einen Faktor $\sqrt{100} = 10$, so daß eine der Aufklärung bedürftige Verschiedenheit von einer Zehnerpotenz verbleibt. Ich habe zunächst einen Rechenfehler vermutet, der nur die Dezimalstellen verändert und die von FLEISCHMANN und mir angegebene Tabelle daraufhin kontrolliert. Dabei habe ich mich überzeugt, daß die Zahlen dieser Tabelle durcheinander geraten sind, indem die Angaben über die gefundenen Partialdrucke nicht zu den daneben stehenden Konstanten passen. Die Sache läßt sich nicht aufklären, ohne die von FLEISCHMANN geführten Versuchsprotokolle der fast zwei Jahre zurückliegenden Arbeit neu durchzuarbeiten. Dazu fehlt mir im Augenblicke die Zeit. Um aber nicht einen möglichen Irrtum in der Literatur länger als unbedingt nötig bestehen zu lassen, weise ich hier auf die Sache hin, um später nach Revision der alten Protokolle und, wenn dies nicht genügen sollte, der Versuche, darauf zurückzukommen. Es sei noch bemerkt, daß die numerischen Werte der Näherungsgleichung, welche am Schluß unserer Mitteilung abgeleitet ist, durch einen Kommafehler der Gleichgewichts-Konstanten beeinflusst werden würden. Prinzipiell würde aber an den Zusammenhängen dadurch in keinem Punkte eine Änderung erfolgen.

Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1906.



Fig. 1. 90,3 Atpr Ni, 9,7 Atpr Cu langsam gekühlt.
24fache Vergrößerung.



Fig. 2. 30,0 Atpr Ni, 70,0 Atpr Cu abgeschreckt.
70fache Vergrößerung.

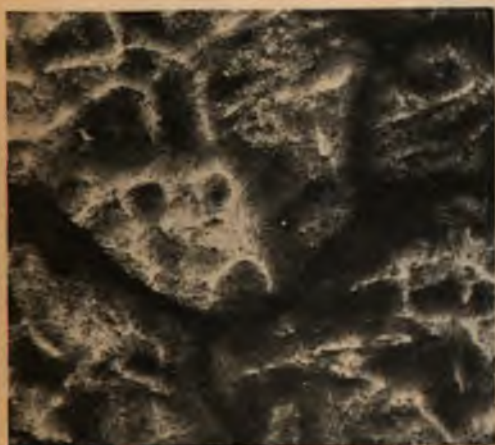


Fig. 3. 90,3 Atpr Ni, 9,7 Atpr Cu abgeschreckt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 4. 90,3 Atpr Ni, 9,7 Atpr Cu langsam gekühlt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 5. 60,1 Atpr Ni, 39,9 Atpr Cu abgeschreckt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 6. 60,1 Atpr Ni, 39,9 Atpr Cu langsam gekühlt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 1.
0,5% Fe + 99,5% Zn
geätzt mit HCl-Dampf
68fache Vergrößerung.



Fig. 2.
1,5% Fe + 98,5% Zn
geätzt mit verd. HNO₃
68fache Vergrößerung.

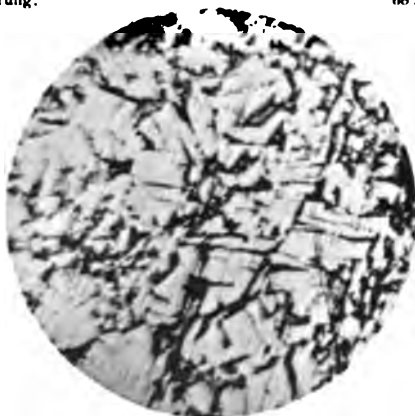


Fig. 3.
5% Fe + 95% Zn.
geätzt mit verd. HNO₃
68fache Vergrößerung.

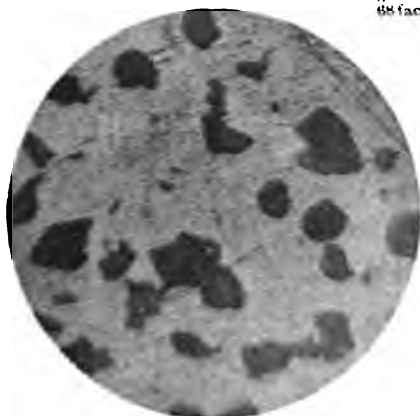


Fig. 4.
13,8% Fe + 86,2% Zn
geätzt mit verd. CuSO₄-Lös.
100fache Vergrößerung.

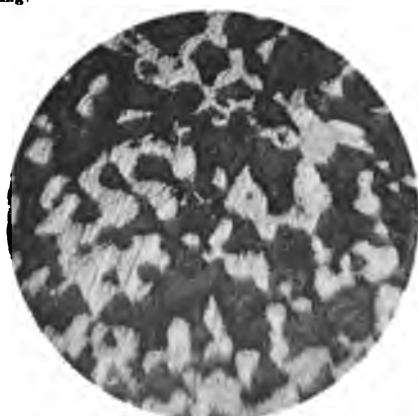


Fig. 5.
18% Fe + 82% Zn
geätzt mit verd. CuSO₄-Lös.
100fache Vergrößerung.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Bibliographien

aus dem Gebiet der anorganischen Chemie.

Die Literatur des Vanadins

1804—1905

zusammengestellt von

Dr. Wilhelm Prandtl.

Preis M. 4.—.

Bibliographie der seltenen Erden

Ceriterden, Yttererden und Thorium

von

R. J. Meyer.

Preis M. 2.—.

Bibliographie der Metallegierungen

von

Dr. M. Sack.

Preis M. 2.—.

Bibliographie der Kolloide

von

Dr. Arthur Müller,

Assistent an der K. K. Technischen Hochschule zu Wien.

Preis M. 1.20.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG-Breslau, **J. M. VAN BEMMELN**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris,
B. BRAUNER-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. GLASSEN**-Aachen,
W. CROOKES-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-
Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-
Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Genf, **K. KRAUT**-
Hannover, **F. W. KÜSTER**-Charlottenburg, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W.**
MALLET-Virginia, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,
L. MOND-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
E. Heyn und O. Bauer, Kupfer und Phosphor. Mit 11 Figuren im Text und 4 Tafeln. (25. Oktober 1906.)	129
Boris M. Menshutkin, Über die Löslichkeit der Hydrate des Broms- und Jodmagnesiums und über die Verbindungen dieser Salze mit Anilin und Phenylhydrazin. Mit 7 Figuren im Text. (13. November 1906.)	152
W. Herz u. G. Anders, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen IV. (13. November 1906.)	164
N. S. Kurnakow und A. N. Kusnetzow, Cadmide des Natriums. Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln. (26. Oktober 1906.)	173
N. S. Kurnakow u. S. F. Zemtschuznyi, Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen. Mit 4 Figuren im Text. (20. Oktober 1906.)	186
Franz Fischer und Karl Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. Erster Teil. Mit 7 Figuren im Text. (21. November 1906.)	202
Artur Altmann, Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetatlösungen. (19. November 1906.)	219

Dieses Heft ist ausgegeben am 23. Januar 1907.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 14. Januar 1907):

- Barta J. Karsten, Über das gegenseitige Verhältnis der Halogene. Die Systeme Chlor-Brom und Chlor-Jod. (22. Dezember 1906.)
- N. S. Kurnakow u. G. J. Zukowsky, Merkuride des Cäsiums und Rubidiums. (25. Dezember 1906.)
- N. S. Kurnakow und N. A. Puschin, Über die Legierungen des Bleis mit Thallium und Indium. (25. Dezember 1906.)
- E. Rimbach und C. Neizert, Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen. (8. Januar 1907.)
- E. Rimbach und F. Korten, Über einige Verbindungen des Iridiums. (8. Januar 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Kupfer und Phosphor.¹

Von

E. HEYN und O. BAUER.

Mit 11 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt in Kupfer² und Kupferzinnlegierungen³ sowie über die Mittel zu seiner Beseitigung erschien es geboten, zunächst über das Verhalten des Phosphors, des wichtigsten Desoxydationsmittels, in seiner Legierung mit Kupfer Aufschluß zu erlangen. Über die Legierungen zwischen Phosphor und Kupfer sind bereits von L. GUILLET⁴ Mitteilungen gemacht worden. Sie erschienen aber der Nachprüfung bedürftig und beziehen sich auch nur auf phosphorärmere Legierungen. Es sind aber gerade die phosphorreicheren Schmelzen, die sowohl vom praktischen wie vom wissenschaftlichen Standpunkt aus Interesse bieten, da sie in der Form des Phosphorkupfers als Legierungszusatz Verwendung finden. Insbesondere sind die Fragen zu beantworten, bis zu welchem Höchstgehalt man Phosphor mit Kupfer legieren kann, ob es nicht möglich ist, Legierungen mit über 15% Phosphor herzustellen, und ob solche hochhaltige Legierungen irgendwelche Vorteile bei der Darstellung der Phosphorbronze und ähnlicher mit Phosphor desoxydierter Legierungen besitzen.

Zunächst wurde durch Ermittlung des Erstarrungsbildes und des Kleingefüges der Legierungsreihe ein Überblick über das zu bearbeitende Gebiet gewonnen. Die Aufnahme der Erstarrungskurven geschah in der gleichen Weise, wie sie in dem Aufsatz:

¹ Abdruck aus den Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde, 1906, S. 93.

² E. HEYN, Kupfer und Sauerstoff. Mitt. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten, Berlin 1904, S. 137.

³ E. HEYN und O. BAUER, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Mitt. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten, Berlin 1900, S. 315.

⁴ L. GUILLET. Les alliages du cuivre, Génie Civil 47 (1905), 187.

Tabelle 1.

Nr. der Schmelze	Analyt. ermittelte Gehalt an Phosphor in %	Beobachtungen während der Abkühlung	Haltepunkte	
			Oberer in ° C	Unterer in ° C
197	—	H.-O. ¹	1084	—
172	1.67	H.-O. Nur bis 800° beobachtet	1032	?
178	2.76	H.-O.	998	707
174	3.90	H.-O.	967	712
177a	6.55	R.-O. ¹	890	710
268	8.27	R.-O.	707	707
183	10.23	R.-O.	867	707
213	12.72	H.-O.	986	707
212	13.14	H.-O.	995	708
234	13.25	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 998° und stieg dann wieder an bis 1001°	1001	707
229	13.47	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 996° und stieg dann wieder an bis 998°	998	707
217	13.61	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1000° und stieg dann wieder an bis 1003°	1003	706
211	13.83	H.-O.	1012	706
238	14.00	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1014° und stieg dann wieder an bis 1018°	1018	697
237	14.24	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1021° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1017) ²
238	14.28	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1018° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1017) ²
239	14.34	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1018° und stieg dann wieder an bis 1023°	1023	(1017) ²
281	14.40	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1015° und stieg dann wieder an bis 1023°	1023	nicht beob.
232	14.48	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1017° und stieg dann wieder an bis 1024°	1024	(1016) ²
193	14.88	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1019° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1016) ²
200	14.96	R.-O.	1022	nicht beob.

¹ H.-O. = Schmelzung im Heräus-Ofen.

R.-O. = Schmelzung im Roessler-Ofen.

² Während der Erstarrung der Schmelzen wurde umgerührt. Bei den in Klammern gesetzten Temperaturen war die Schmelze soweit erstarrt, daß Rühren unmöglich wurde.

„Kupfer und Schwefel“¹ beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und im Schaubild Fig. 1 zusammengestellt. Die Phosphorgehalte sind analytisch ermittelt. Die Probespäne wurden hierbei an den längsdurchgeteilten Blöckchen, die zur Bestimmung

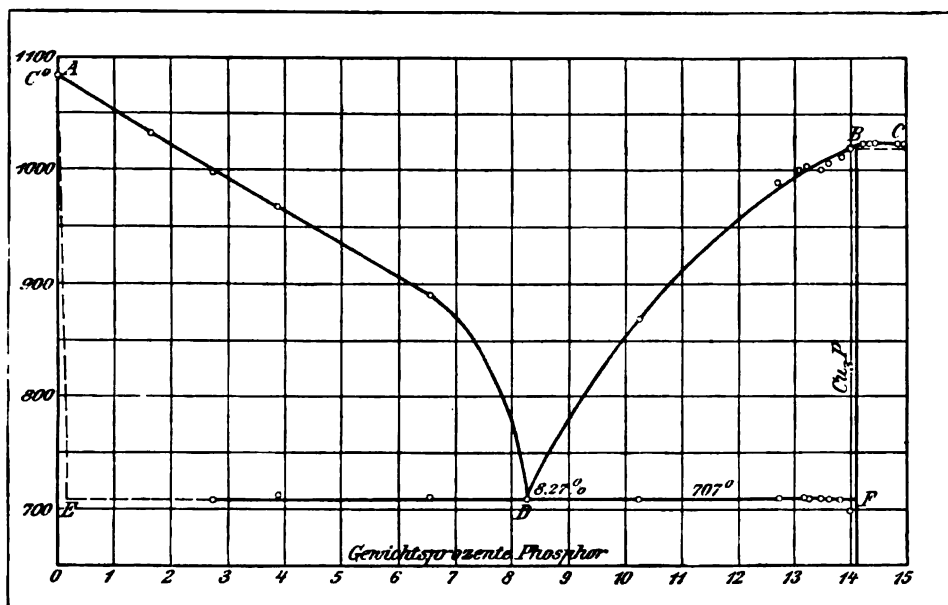


Fig. 1. Erstarrungsbild der Legierungsreihe Kupfer und Phosphor.

Tabelle 2.

Nr.	Phosphor- gehalt in %	Behandlung	Gefüge
188	0.75	Bei 710° C in Wasser ab- geschreckt	Eutektikum deutlich erkennbar, s. Lichtb. 3 Tafel III
185	0.75	Langsam abgekühlt	Desgl.
184	0.5	Desgl.	Einzelne helle Flecken, die mit einem Eutektikum Ähnlichkeit haben, s. Lichtb. 2, Tafel III
191	0.25	Bei 715° C in Wasser ab- geschreckt	Helle Inseln erkennbar
186	0.25	Langsam abgekühlt	Desgl., s. Lichtb. 1, Tafel III
192	0.2	Desgl.	Sehr kleine helle Inselchen
194	0.175	Desgl.	Nur noch Spuren v. hell. Inselchen

¹ E. HEYN und O. BAUER, Kupfer und Schwefel. Metallurgie, Heft 3, S. 78, Jahrg. III, 1906.

der Haltepunkte gedient hatten, durch Hobeln über den ganzen Längsschnitt gewonnen. Die Herstellung der Legierungen geschah meist so, daß erst ein hochphosphorhaltiges 10—15%iges Phosphorkupfer hergestellt und dieses dann mit Kupfer in den gewünschten Verhältnissen zusammengeschmolzen wurde. Die Einsätze im Tiegel waren stets mit Holzkohle bedeckt. Zum Schmelzen der Legierungen diente teils der elektrisch geheizte Heräusofen, teils ein ROESSLERscher Gasschmelzofen.

Die Legierungen haben eine deutlich ausgeprägte eutektische Linie bei 707° C und einen eutektischen Punkt bei etwa 8.25% Phosphor. Bei der Abkühlung der phosphorarmen Schmelzen wurden die Punkte der eutektischen Linie nur bis herunter zu 2.76% Phosphor beobachtet. Bei 14% Phosphor wurde der eutektische Haltepunkt noch eben bemerkt, bei weiter steigendem Phosphorgehalte war er nicht mehr beobachtbar. Die Legierungen von 14.24 bis 14.96% Phosphor bildeten zwischen ihrem oberen und unteren Haltepunkt eine immer dicker werdende breiige Masse, die beim unteren Haltepunkt anscheinend völlig erstarrt war.

Das Ende *E* der eutektischen Linie (siehe Fig. 1) liefs sich durch Abkühlungsversuche nicht sicher ermitteln. Es wurde deswegen die Gefügebeobachtung zur Festlegung des Endpunktes herangezogen. Zu diesem Zwecke wurden noch die in Tabelle 2 aufgeführten Schmelzen hergestellt.

Bei der Ätzung der Schliffe dieser Schmelzen (vgl. Tabelle 2) mit ammoniakalischer Kupferammonchloridlösung färbte sich die Grundmasse dunkel, verhielt sich also abweichend wie reines Kupfer, das hierbei hell bleibt. In der Grundmasse lagen helle Inseln, die bei 0.25% P noch keinen eutektischen Aufbau, bei 0.5 P Andeutungen eines solchen Aufbaues zeigten. Diese hellen Inseln waren umgeben von einem helleren Hof, der allmählich in die dunkle Grundmasse übergang. Bei 0.75% P waren deutliche eutektische Adern sichtbar. Auch sie lagen im helleren Hof. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das Kupfer bis zu einer bestimmten Höchstgrenze Phosphor (bezw. Phosphid) in fester Lösung zurückzuhalten vermag. Die Grenze liegt bei etwa 0.175% Phosphor. Sie ist im Erstarrungsbild Fig. 1 mit *E* bezeichnet, und die Mischkristalle mit diesem Gehalt sollen ϵ benannt werden. Die Mischkristalle ϵ färben sich bei Ätzung mit Kupferammonchlorid dunkel. Das Eutektikum δ ist bei phosphorarmen Schmelzen nicht unmittelbar in der dunklen Grundmasse ϵ eingelagert, sondern ist von einem helleren Hof um-

geben, der jedenfalls einen größeren Phosphorgehalt als s besitzt; dieser Hof werde mit δ bezeichnet.

Das Ende F der eutektischen Linie auf der anderen Seite liegt deutlich bemerkbar bei etwa 14% Phosphor. Jenseits dieser Grenze ist Eutektikum unter dem Mikroskop nicht mehr wahrnehmbar. Die Legierungen sind dann völlig homogen. Somit dürfte das Ende F der eutektischen Linie einer bestimmten chemischen Verbindung Cu_3P entsprechen, der ein Phosphorgehalt von 14.1%¹ zukommt. Dieser Körper werde im folgenden kurz mit φ bezeichnet. Auf die Gründe, die für das Vorhandensein der chemischen Verbindung Cu_3P sprechen, wird später nochmals näher eingegangen.

Das Eutektikum δ besteht somit aus einem Gemenge von s

Tabelle 3.

Nr. der Schmelze	Phosphorgehalt in %	Figuren		Gefüge
		Nr. und Tafel der Lichtbilder	Lineare Vergr.	
194	0.175	—	—	Nur Mischkristalle s des Kupfers mit Phosphid, die von Kupferammonchlorid ² dunkel gefärbt werden. Von s' bzw. δ nur Spuren
186	0.25	Lichtb. 1, Tafel III	350	Grundmasse s ; darin helle Inseln von δ , umgeben v. hellerem Hof s' ³
184	0.50	„ 2, „	350	Desgl. ³
188	0.75	„ 3, „	350	Deutliches Eutekt. δ in hellerem Hof s' . Grundmasse s'
172	1.67	„ 4, „	350	Eutektikum δ in Grundmasse s'
170	1.84	„ 5, „	350	Desgl. ³
173	2.76	„ 6, „	350	Desgl. ³
175b	7.13	„ 7, Tafel IV	350	Kleine Inseln s in der eutektischen Grundmasse δ
177bU	8.16	„ 8, „	350	Reines Eutektikum δ
205m	8.20	„ 9, „	117	Desgl. ³
Brdt.	9.73	„ 10, „	117	Phosphidkristalle φ im Eutekt. δ
Brdt.	10.25	„ 11, „	350	Desgl. ³
202	13.54	„ 12, „	350	Grundmasse: Phosphid φ ; darin Adern des Eutektikums δ
238	14.0	„ 13, Tafel V	117	Phosphid φ ; darin dünne Adern des Eutektikums δ
237	14.24	—	—	Nur homogene Mischkristalle γ

¹ Als Atomgewichte für Phosphor und Kupfer wurden verwandt 31 u. 63.

² Ätzung mit Kupferammonchlorid.

³ Desgl. Darauf angelassen auf verschiedene Farben.

und φ . Die homogenen Mischkristalle mit höherem P-Gehalt als φ sollen die Bezeichnung γ erhalten.

Über das Gefüge der einzelnen Legierungen gilt das in Tabelle 3 Zusammenge stellte.

Zwischen den phosphorarmen Legierungen des Phosphors mit Eisen und des Phosphors mit Kupfer besteht im Gefüge eine gewisse Ähnlichkeit. Auch mit Eisen vermag der Phosphor Mischkristalle bis zu einer bestimmten Höchstgrenze zu bilden, die etwa bei 1% P liegt.¹ Diese Mischkristalle werden von Kupferammonchlorid dunkel gefärbt. Bei höheren Gehalten beobachtet man Inseln oder Adern von frei ausgeschiedenem, hellgefärbtem Phosphid, das nicht unmittelbar in der dunklen Grundmasse liegt, sondern erst wieder von einem helleren Hofe umgeben ist, dessen Phosphorgehalt höher ist als der der dunkelgefärbten Mischkristalle. Das Gefüge zweier solcher Eisenphosphorlegierungen ist dargestellt in den Lichtbildern 18 und 19, Tafel V. Die Proben sind aus der Thomasbirne vor und während der Entphosphorung entnommen. Die Phosphorgehalte betragen 1.78% P für Lichtbild 18 und 1.22% P für Lichtbild 19.

Die genaue Lage des eutektischen Punktes *D* für die Kupfer-Phosphorlegierungen ist schwer durch die Erstarrungskurven festzustellen, da die oberen Haltepunkte der Legierungen, deren Gehalt an Phosphor nur wenig von dem des Eutektikums abweicht, nicht deutlich beobachtbar sind. Sie wurde auf folgende Art schätzungsweise ermittelt.

In der Schmelze Nr. 177b war infolge ungenügender Mischung Scheidung in zwei Teile eingetreten. Im oberen Teil *O* war Eutektikum mit Einsprenglingen von Phosphid, im unteren Teil *U* dagegen reines Eutektikum beobachtbar. Vgl. Lichtbild 8, Tafel IV. Die zugehörigen Phosphorgehalte betragen:

O: 8.57%,

U: 8.16%.

Hieraus folgt, daß das Eutektikum einem Phosphorgehalt von etwa 8.16% entspricht.

In einer Schmelze 205 waren sogar drei verschiedene, allmählich ineinander übergehende Zonen gebildet. Die 3 Gefügearten sind in den Lichtbildern 15, 16 und 17, Tafel V, dargestellt. Die

¹ J. E. STEAD, Phosphor und Eisen. Iron and Steel Instit. 1900.

Phosphorgehalte in den einzelnen Zonen wurden analytisch ermittelt. Es ergab sich:

- Obere Zone: Eutektikum δ + Phosphid φ ; Phosphorgehalt: 9.06%
(siehe Lichtbild 15),
Mittlere Zone: Nur Eutektikum δ ; Phosphorgehalt: 8.20%
(siehe Lichtbild 16),
Untere Zone: Eutektikum δ + Mischkristalle ϵ ; Phosphorgehalt: 7.25%
(siehe Lichtbild 17).

Demnach würde sich für das Eutektikum der Phosphorgehalt zu etwa 8.20% ergeben.

Die Entmischung der Schmelze 205 erregte den Verdacht, daß die flüssigen Legierungen von Phosphor und Kupfer nicht in allen Verhältnissen mischbar seien. Dies führte zu einer ganzen Reihe von Versuchen, von denen nur der folgende herausgegriffen werden soll.

Eine Schmelze, bestehend aus 74.35 g Kupfer, 95.65 g Phosphorkupfer (mit 15.1% Phosphor) entsprechend einem vermutlichen Gehalt von 8.5 Phosphor wurde unter Holzkohle im Heräusofen eingeschmolzen. Die Schmelze wurde bis 1000° C erhitzt, dann tüchtig umgerührt. Darauf wurde mit einem eisernen Löffel eine Schöpfprobe genommen und in Wasser abgeschreckt. Diese mit 1 bezeichnete Probe ergibt somit den Durchschnittsphosphorgehalt der Schmelze. Die flüssige Schmelze wurde im Tiegel $\frac{3}{4}$ Stunden bei 1000° C der Ruhe überlassen, worauf dann ohne Umrühren eine Probe von der Oberfläche abgeschöpft und in Wasser abgeschreckt wurde. Diese Probe (bezw. mit 2) würde somit der Zusammensetzung der oberen leichteren Schicht entsprechen. Es ergaben sich folgende Phosphorgehalte:

Probe 1	8.26%	Phosphor.
Probe 2	9.23%	„

Bei 1000° C ist somit keine Entmischung der flüssigen Schmelze eingetreten. Entsprechende Versuche wurden durchgeführt, um zu erkennen, ob bis zu Wärmegraden von 720° C herunter Entmischung eintritt, in allen Fällen blieb die Entmischung aus. Die flüssigen Phosphorkupferlegierungen trennen sich somit bei den beobachteten Wärmegraden nicht in Schichten. Die Schichtenbildung bei den Schmelzen 177b und 205 beruht somit auf ungenügender Durchmischung der Schmelze.

Um Sicherheit darüber zu erlangen, daß tatsächlich eine Ver-

bindung Cu_3P (mit 14.1% Phosphor, bezeichnet mit φ) besteht, wurden Messungen der elektrischen Spannungsunterschiede und der spezifischen Gewichte der einzelnen Glieder der Legierungsreihe durchgeführt.

Die elektrischen Spannungsunterschiede wurden gegen Kupfer in normaler Kupfervitriollösung bei Zimmerwärme gemessen. Die Legierungen waren in eisernen Formen zu kleinen Stäben von $5 \times 5 \times 140$ mm gegossen. Sie wurden vor der Messung frisch abgeschmirgelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 zusammengestellt.

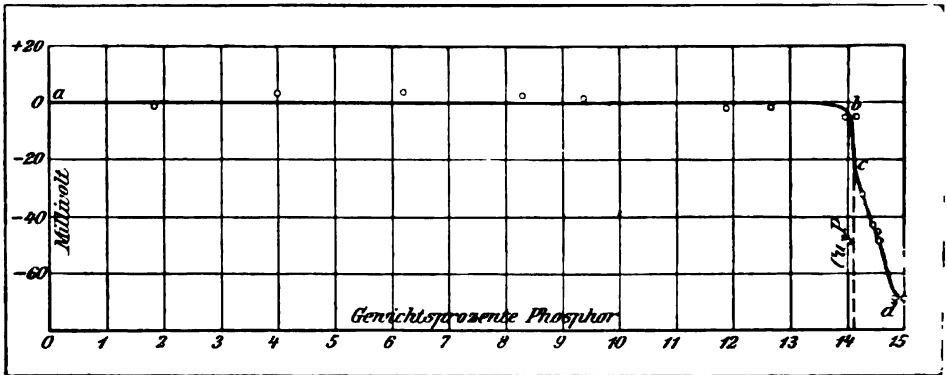


Fig. 2. Elektrische Spannungsunterschiede der Kupfer-Phosphorlegierungen gemessen gegen Kupfer in normaler Kupfervitriollösung.

Die Schaulinie verläuft zunächst wagerecht, d. h. die Legierungen geben bis nahe an 14% Phosphor gegen Kupfer keinen wesentlichen Spannungsunterschied. Bei 14.1% Phosphor sinkt die Linie rasch

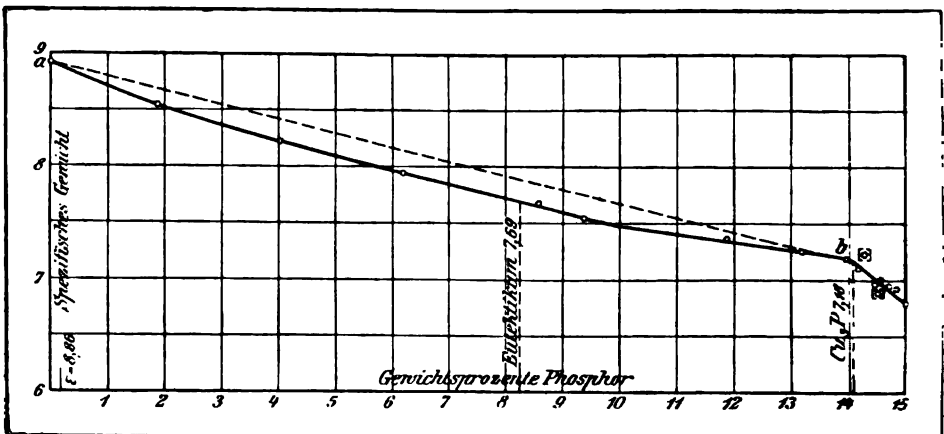


Fig. 3. Dichte der Legierungen von Kupfer und Phosphor.

ab bis zu *c*; dort wird sie von der Linie *cd*, die nahezu geradlinig verläuft, geschnitten. Aus diesem Verlauf ist das Vorhandensein der Verbindung Cu_3P zu schliessen. Die Legierungen mit weniger als 14.1% Phosphor bestehen aus einem mechanischen Gemenge von Mischkristallen *s* und der Verbindung *φ*. Letztere steht entsprechend dem Punkte *c* in der Spannungsreihe mehr nach der Platinseite zu als das Kupfer, verhält sich also edler als dieses. Nun gilt das Gesetz, daß ein mechanisches Gemenge zweier Stoffe gegen einen dritten Körper nur das Potential des weniger edlen Gemengtheiles zeigt,¹ also in diesem Falle dasjenige der *s*-Kristalle. Diese stehen aber in der Spannungsreihe ganz nahe am reinen Kupfer. Erst wenn im Gemenge der Anteil des Eutektikums, und somit auch der Gehalt an *s* Null wird, also bei 14.1% Phosphor,

Tabelle 4.

Phosphorgehalt der Legierung in %	Dichte bezogen auf Wasser von 4° C=1 <i>s</i>	Spez. Volum 1 <i>s</i>	Wärmegrad, bei der die Ermittlung von <i>s</i> erfolgte in ° C
0.00	8.92	0.112	20
1.88	8.54	0.117	16.5
4.08	8.22	0.122	17
6.20	7.95	0.126	16.5
8.57	7.67	0.130	16.5
9.41	7.55	0.132	16
11.91	7.36	0.136	15.5
13.19	7.26	0.138	16.5
13.96	7.18	0.139	16.5
14.16	7.11	0.141	21.5
[14.29] ²	[7.22]	[0.139]	15
[14.51] ²	[6.89]	[0.145]	7.5
[14.51] ²	[6.93]	[0.144]	19.5
14.56	7.02	0.142	19
14.58	6.95	0.144	18
[14.83] ²	[6.91]	[0.145]	20.5
14.85	6.93	0.144	17.5
15.02	6.79	0.147	17

¹ Vergl. hierüber HERSCHKOWITSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 128.

² Die in [] gesetzten Phosphorbestimmungen sind nur durch einmalige Analyse gewonnen, während die übrigen Werte für den Phosphorgehalt Durchschnittswerte aus zwei Bestimmungen sind. — Die zugehörigen Punkte in den Figg. 3 und 4 sind ebenfalls mit [] versehen, um anzudeuten, daß der Wert ihrer Abszisse nicht ganz sicher ist.

kommt sprunghaft die Spannung der Verbindung $\text{Cu}_3\text{P} = \varphi$ entsprechend dem senkrechten Abfall des Zweiges bc zum Vorschein. Die Legierungen mit über 14.1% Phosphor, die homogen zu Mischkristallen γ erstarren, verhalten sich noch edler als die Verbindung Cu_3P . Ihre Spannungswerte liegen auf der Geraden cd . Da Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor durch Schmelzen nicht gewonnen werden können, konnte der Endpunkt für diese Linie nicht festgestellt werden. Er liegt vermutlich bei der der Verbindung $\text{Cu}_5\text{P}_2 (= \psi)$ zukommenden Spannung. Die ununterbrochene Reihe der Mischkristalle zwischen den beiden Verbindungen φ und ψ gibt eine allmählich nach der Platinseite zu ansteigende Spannung.

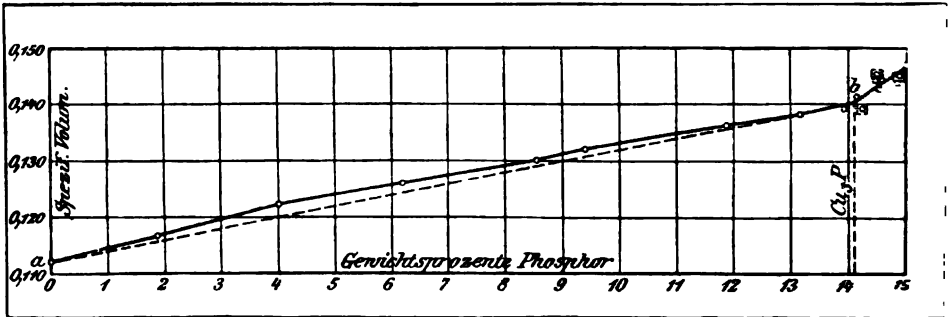


Fig. 4. Die spezifischen Volumina der Legierungen von Kupfer und Phosphor.

Aus den Ergebnissen der Spannungsmessungen ist also der Schluss zu ziehen, daß die erstarrten Legierungen von 0—14.1% Phosphor Gemenge von Kupfer und dem Phosphid Cu_3P und daß die höher phosphorhaltigen Legierungen homogene Mischkristalle aus der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung (vermutlich Cu_5P_2) sind. Damit sind die aus der Gefügebeobachtung gezogenen Schlüsse bestätigt.

Die Dichten der Legierungen wurden im Pyknometer mit gegossenen Stäbchen der einzelnen Schmelzen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und außerdem in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Tabelle und die Fig. 4 enthalten außerdem die spezifischen Volumina, die nach MARY¹ unter Umständen besseren Aufschluß über den Aufbau der Legierungen geben, als die Dichten. Im vorliegenden Falle geben beide Messungen gleichguten Aufschluß. Der scharfe Richtungswechsel bei 14.1% Phosphor in beiden Figg. 3 und 4 zeigt, daß dort eine chemische Verbindung besteht, die die

¹ MARY, Zeitschr. phys. Chem. 38 (1901), 299.

Grenze bildet zwischen zwei verschiedenen Gruppen von Legierungen. — Bemerkenswert ist das Abweichen der Kurvenzweige *ab* von der Geraden. Bei dem geringen Gehalt der Mischkristalle ϵ an Phosphor ist dieser Verlauf auffällig.

Die planimetrische Ermittlung der Flächenanteile der einzelnen Gefügebildner im mikroskopischen Gesichtsfeld führt ebenfalls zu unerwarteten Unregelmäßigkeiten. Unter Berücksichtigung der Dichten der Grenzmischkristalle $\epsilon = 8.86$, des Eutektikums $\delta = 7.69$ und der Verbindung $\text{Cu}_3\text{P} = 7.18$ ergibt sich für eine Legierung mit $p\%$ Phosphor die Menge des Eutektikums δ in Volumprozenten rechnerisch wie folgt:

$$\text{für } p < 8.25 \quad \delta = \frac{100}{1 + \frac{7.69}{8.86} \cdot \frac{8.25 - p}{p - 0.175}};$$

$$\text{für } p > 8.25 \quad \delta = \frac{100}{1 + \frac{7.69}{7.18} \cdot \frac{p - 8.25}{14.1 - p}}.$$

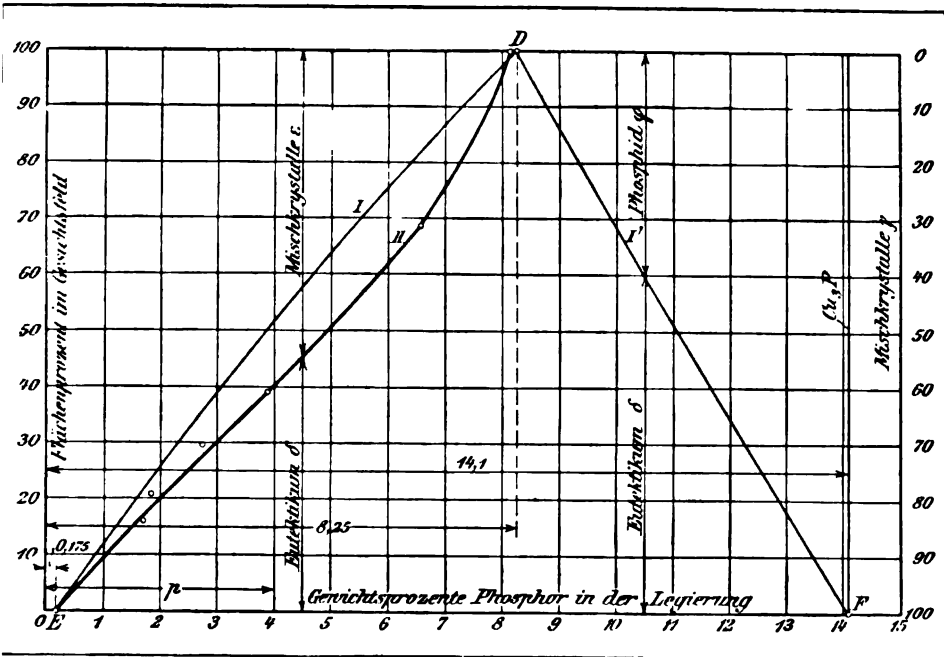


Fig. 5. Flächenanteil der einzelnen Gefügebestandteile am Gesichtsfeld.

—— I und I' Kurven berechnet.
 ——— II Kurve beobachtet.

Diesen Gleichungen entsprechen die Linien *I* und *I'* in Fig. 5: sie müßten übereinstimmen mit den aus der planimetrischen Messung ermittelten Kurven *II* und *II'* für die Flächenprocente. Von diesen ist nur *II* durch einige Punkte ermittelt; sie weicht beträchtlich von *I* ab. Die beobachteten Werte für δ sind sämtlich niedriger als die berechneten.

Zur Ermittlung des Phosphorgehaltes aus dem Gefügebild muß man sich demnach die Linie *II* in Fig. 5 bedienen. Ohne dieses,

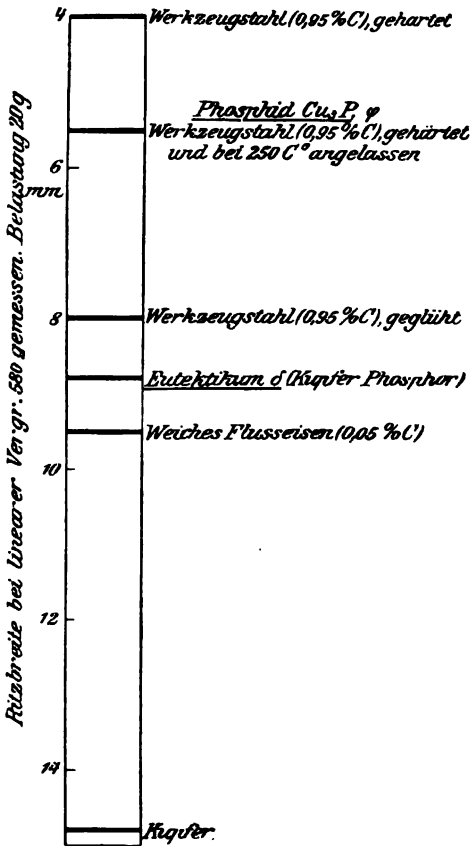


Fig. 6.

lediglich auf Grund der Rechnung ist dies im vorliegenden Falle im Gegensatz zu anderen Legierungen (z. B. Kupfer und Kupferoxydul) nicht möglich. Für Phosphorgehalte unter 4% läßt sich der Phosphorgehalt mit einiger Annäherung rechnerisch ermitteln, wenn der gemessene Flächenanteil des Eutektikums δ in Prozenten mit 10 dividiert wird.

Die Ermittlung der Ritzhärte der Legierungen erfolgte mit dem Ritzhärteprüfer Bauart MARTENS¹ unter einer gleichbleibenden Belastung der Diamantspitze mit 20g. Die erzeugten Ritzbreiten wurden bei 580 facher linearer Vergrößerung in Millimetern gemessen. In Fig. 6 sind zum Vergleich noch die Ritzhärten ge-

härteten, angelassenen und geglähten Werkzeugstahls sowie weichen Flußeisens angeführt. Man erkennt daraus, daß der Phosphor die Härte des Kupfers ganz erheblich steigert. Das Phosphid Cu_3P hat

¹ A. MARTENS, Untersuchung dreier Härteprüfer. „Mittlg. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten“ 1890, Heft 5.

die Ritzhärte eines gehärteten und angelassenen Werkzeugstahls. Durch 8.25% Phosphor wird die geringe Härte des Kupfers bereits soweit erhöht, daß sie zwischen die des weichen Flußeisens und des geglühten Werkzeugstahls fällt. — Die härtende Einwirkung des Phosphors auf Kupfer übersteigt noch wesentlich diejenige des Zinns;¹ 38% dieses letzteren (entsprechend der Verbindung Cu_3Sn) erreichen noch nicht dieselbe Wirkung, wie 14% Phosphor (entsprechend Cu_3P).

Interessant ist, daß Phosphor und Zinn, die beide so stark härtend auf Kupfer wirken, Verbindungen von gleichem Atomverhältnis mit Kupfer bilden: Cu_3P und Cu_3Sn ;² es besteht somit eine Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von Phosphor und Zinn, soweit es sich um Metallverbindungen handelt.

Versuche über die Abspaltung des Phosphors bei höheren Wärmegraden. Wie Fig. 1 und in etwas vergrößertem Maßstabe Fig. 7 zeigt, verläuft die Linie der oberen Erstarrungspunkte von *B* ab zunächst noch etwas ansteigend bis *J* und dann weiter wagerecht bis *C*. Weiter ist die Linie nicht fortgesetzt, weil Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor durch Schmelzen nicht zu erhalten waren. Man kann also nur das eine Endglied der Reihe der Mischkristalle γ , nämlich die Verbindung Cu_3P , durch Schmelzen gewinnen, das andere Endglied jedoch nicht; die Reihe bricht bei etwa 15% Phosphor ab. Bei Wärmegraden unterhalb des Schmelzpunktes sind dagegen erheblich phosphorreichere Erzeugnisse zu erhalten; ihr Phosphorgehalt ist um so beträchtlicher, je niedriger der erreichte Höchstwärmegrad ist. Hierüber geben folgende Versuche Aufschluß:

1. Stücke von Kupferdrähten gemischt mit rotem Phosphor wurden unter einer Holzkohlendecke im Tontiegel mit einem Bunsendreibrenner erhitzt. Nach einiger Zeit waren die Drähte an der Oberfläche umgewandelt, vgl. Lichtbild 14, Tafel VI; im Innern war noch ein Kupferkern *a* übrig geblieben. Die Umwandlungsschicht *b* war hochphosphorhaltig und bestand aus einem silbergrauen Bestandteil *b*₁ und einem dunkelgrauen Körper *b*₂. Am äußersten Rand von *b*₁ lagen wohl ausgebildete Kristalle, die bei der Analyse

¹ A. MARTENS, *Materialienkunde*, S. 243. Härte der Legierungen von Kupfer und Zinn.

² HEYCOCK und NEVILLE, *Phil. Transactions* 202 A, 1; 1993.

16.4% Phosphor
83.6% Kupfer

also eine der Verbindung Cu_3P_2 entsprechende Zusammensetzung ergeben. Vermutlich ist somit der Körper b_1 die Verbindung Cu_3P_2 ; b_2 ist ein anderer Stoff (Phosphid oder Mischkristall); er unterscheidet sich von b_1 wesentlich durch schnelles Verwittern an der

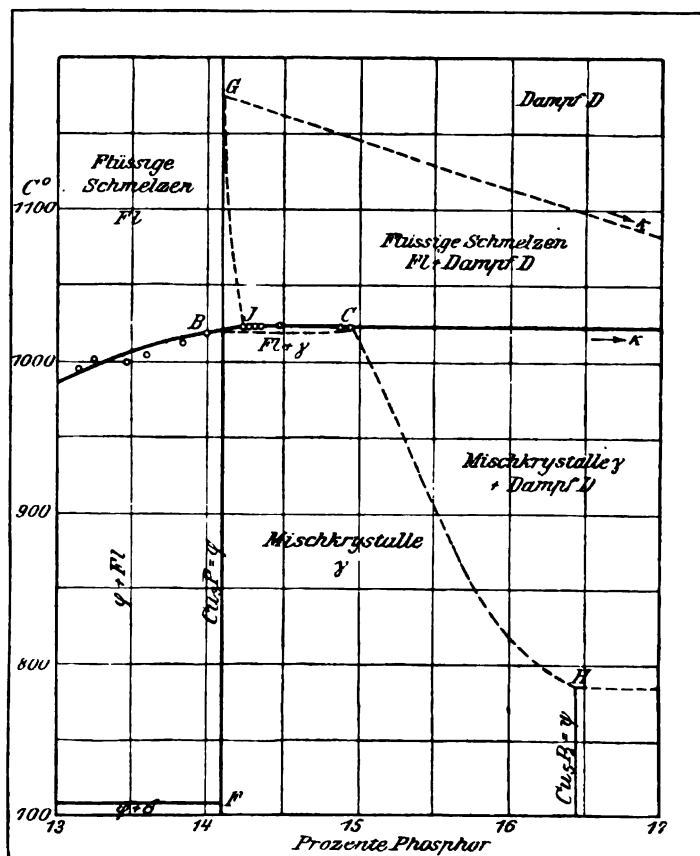


Fig. 7.

Luft unter Bildung grüner Ausblühungen. Der Versuch lehrt, daß bei niederen Wärmegraden sich höhere Phosphide gebildet haben als Cu_3P .

2. Feine Kupferfeilspäne innig mit rotem Phosphor gemengt wurden im bedeckten Tontiegel in einer Kohlensäureatmosphäre mittels Bunsenbrenners auf 300—400° C erwärmt. Ein Teil des

Phosphors verdampfte und setzte sich zum großen Teil aufsen am Deckel des Tiegels wieder ab. Im Tiegel blieb eine poröse schwarze Masse zurück. Ihr Phosphorgehalt betrug über 30%. Da vermutlich in ihr noch freier Phosphor enthalten war, wurde die Masse gepulvert und ohne neuen Phosphorzusatz nochmals in Kohlensäureatmosphäre auf 300—400° C erhitzt. Nach dem Pulvern der so erhaltenen Masse wurde die Erhitzung noch zum dritten Male wiederholt. Entweichen von Phosphordämpfen während der Erhitzung konnte nicht beobachtet werden. Die Gegenwart von freiem Phosphor ist sonach ausgeschlossen. Die erhaltene gleichartige schwarze, bröcklige Masse enthielt 27.41% Phosphor, bestand also aus sehr hochphosphorhaltigen Phosphiden. Sie wurde zerkleinert und ohne neuen Phosphorzusatz im Tiegel unter Holzkohle erhitzt. Bei 700° C begann Phosphor zu entweichen; die Heizung wurde sofort abgestellt und der Tiegel der Erkaltung überlassen. Äußerlich liefs die Masse noch keine Veränderung erkennen; ihr Phosphorgehalt war aber bereits auf 22.72% gesunken. Mit steigender Hitze nimmt danach die Menge des von dem Kupfer zurückgehaltenen Phosphors ab.

3. Kupferspäne wurden, in ähnlicher Weise wie bei Versuch 2, wiederholt mit rotem Phosphor behandelt; die erhaltene Masse wurde schliesslich zur Entfernung freien Phosphors etwas stärker erhitzt. Sie war schwarz, bröckelig, und liefs sich leicht pulvern. Ihr Phosphorgehalt betrug 23.0%. Dieses Ausgangsmaterial, das A genannt wurde, wurde nun verschieden hohen Wärmegraden ausgesetzt und auf seine Zusammensetzung untersucht.

α) Masse A unter Holzkohle 2 Stunden bei 800° C erhitzt. Bei etwa 700° C begann Phosphor zu verbrennen; hierbei stieg die Hitze im Tiegel trotz Abstellen der äufseren Heizung bis auf etwa 980° C, blieb hierbei einige Minuten stehen, und fiel dann ab auf 660° C. Verbrennen von Phosphor fand nun nicht mehr statt, die Masse war zusammengebacken. Die Heizung wurde wieder angestellt und auf 800° C gehalten. Im Tiegel hatte sich unten ein kleiner Metallkönig mit einem Phosphorgehalt von 14.65% gebildet; die darüber befindliche zusammengebackene dunkelgraue Masse B enthielt 15.3% Phosphor.

β) Masse B wurde gepulvert und 2 Stunden unter Holzkohle bei etwa 900° C erhitzt. Dierhaltene Masse C ist äufserlich scheinbar unverändert, ihr Phosphorgehalt ist aber auf 14.8% gesunken.

γ) Masse C wurde nach dem Pulvern weitere 2 Stunden unter Holzkohle bei etwa 1010—1025° C erwärmt. Die Masse ist hier-

bei zusammengeschmolzen. Ihr Bruch ist splittrig. Sie enthält 14.6% Phosphor. Sie soll mit *D* bezeichnet werden.

δ) Masse *D* wurde wiederum gepulvert und 2 Stunden bei etwa 1100° C unter Holzkohle erhitzt. Die Masse ist geschmolzen und gleicht äußerlich der Masse *D*. Der Phosphorgehalt ergab sich aber zu 14.1%.

4. Versuch 3 wurde nochmals wiederholt. Die Ausgangsmasse *A* enthielt 25.1% Phosphor. Nach zweistündigem Erhitzen bei 800° C war der Gehalt auf 14.8% gesunken. Hierbei hatte sich abweichend von dem Ergebnis bei Versuch 3a kein Metallkönig gebildet. — Infolge zweistündigen Erhitzens bei etwa 900° war der Phosphorgehalt weiter bis auf 14.2% verringert. Bei 1000° betrug nach gleicher Erhitzungsdauer der Phosphorgehalt 14.2 und bei 1100° 14.1%.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse einander gegenübergestellt.

	Versuch 3	Versuch 4
Ausgangsmasse:	23.0	25.1% Phosphor.
Bei 800° C:	15.3	14.8 „ „
„ 900° C:	14.8	14.2 „ „
„ 1000° C:	14.6	14.2 „ „
„ 1100° C:	14.1	14.1 „ „

Wenn auch die Zahlen nicht völlig übereinstimmen, so zeigt sich doch das Gesetz, daß mit steigender Hitze der Phosphorgehalt dem Grenzwerte 14.1%, also der Verbindung Cu_3P zustrebt. Jedem Wärmegrad entspricht ein Gleichgewichtszustand mit einem bestimmten Höchstphosphorgehalt. In Fig. 8 sind die den Versuchen 3 und 4 entsprechenden Gleichgewichtslinien $C_1 H_1$ und $C_2 H_2$ eingezeichnet. Daß sie nicht zusammenfallen, liegt an der Schwierigkeit bei 800° C die Hitze unveränderlich zu erhalten. Da infolge der Verbrennung des freiwerdenden Phosphors starke Wärmesteigerung entsteht, kann sich bereits ein Gleichgewichtszustand einstellen, der einem höheren Hitzegrad entspricht. Die Linien $C_1 H_1$ und $C_2 H_2$ schneiden die Linie *BC* der oberen Erstarrungspunkte in C_1 und C_2 . Je nachdem ob die Erhitzung wie bei Versuch 3 oder 4 erfolgt, erhält man somit das Ende der Erstarrungskurve bei C_1 oder bei C_2 , vorausgesetzt, daß nicht weit über den Schmelzpunkt hinaus überhitzt wird. Geschieht dies dagegen (z. B. längere Zeit bei 1100° C), so erhält man eine Schmelze mit 14.1% Phosphor,

trotzdem daſs das Ausgangsmaterial über 20% Phosphor enthielt. In diesem Falle würde das Ende der Erstarrungslinie bereits bei *B* liegen. Bei solcher Art der Erhitzung und Schmelzung würde man überhaupt keine phosphorreichere Legierung als die Verbindung Cu_3P erzielen können. Ob bei Überhitzung auf über 1100° C auch diese Verbindung weiteren Zerfall unter Phosphorbildung erleidet, wurde nicht ermittelt. — Wenn die Erhitzung und Schmelzung von Kupfer und Phosphor rascher erfolgt als bei den Versuchen 3 und 4, so kann es vorkommen, daſs die Legierungen den Phosphor nicht völlig bis zum Gleichgewichtszustand abspalten, der Punkt C_1 bzw. C_2 rückt dann weiter nach rechts, beispielsweise bis nach *C* (siehe Fig. 7), entsprechend etwa 15% Phosphor. Bisher konnten die Verfasser keine höhere Abszisse für *C* finden, als etwa 15.25% Phosphor. Wie hoch man mit dem Phosphorgehalt kommt, hängt ab von der Geschwindigkeit der Schmelzung, dem Grad und der Dauer der Überhitzung und auch von der Dauer der Abkühlung bis zum Erstarrungspunkt.

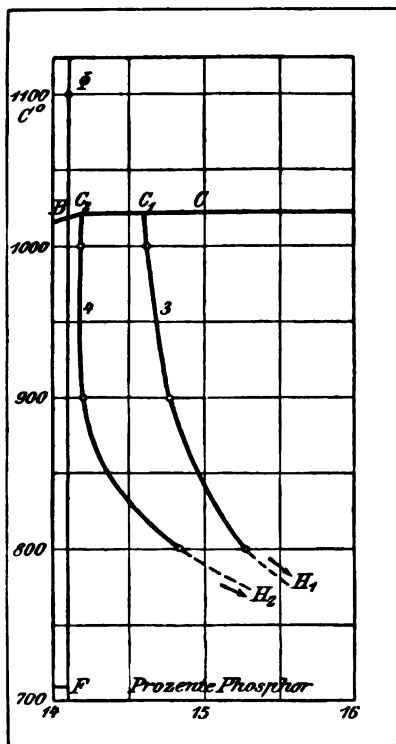


Fig. 8.

Vorschlag zur Herstellung hochphosphorhaltigen Phosphorkupfers für die Desoxydation der Bronzen. Aus obigen Versuchen ergibt sich ein einfaches Verfahren, um hochphosphorhaltiges gesintertes Phosphorkupfer mit über 20% Phosphor zu erhalten. Verwendung können hierbei Kupferspäne finden, die bei der Bearbeitung des Kupfers, beispielsweise bei der Erzeugung der Stehbolzen fallen. Die Späne mengt man mit rotem Phosphor und bringt das Gemisch mit Holzkohle bedeckt in mehrere Tiegel (siehe Fig. 9). Die Tiegel sind durch Deckel verschlossen und durch Tonrohre verbunden, die alle mit Lehm abgedichtet sind. Die Abtütze der

Tiegelöfen zum Schmelzen der Bronze oder Abhitze anderer Öfen wird zur Heizung benutzt. Tiegel 1 erhält die höchste Hitze, aber nicht über 700°C ; es genügen schon $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$. Der dabei entweichende Phosphor gelangt in die schwächer erwärmten Tiegel 2 und 3. Wenn die Beschickung in Tiegel 1 keinen Phosphor mehr abgibt, wird der Tiegel entfernt, Tiegel 2 und 3, rücken nach links, und ein neuer Tiegel mit Beschickung wird angeschlossen usw. Die erhaltenen Phosphorkupfer sind bröckelige Massen, die man entweder unmittelbar oder in Papierhüllen als Desoxydationsmittel anwenden kann. Der Vorzug des Verfahrens beruht in dem höheren

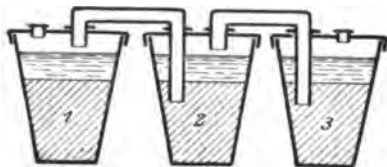


Fig. 9.

Phosphorgehalt des Phosphorkupfers, und der geringen erforderlichen Hitze.

Die Deutung des Erstarrungsbildes von *B* bis *C*. Da Legierungen mit mehr als 14.1% Phosphor bereits unterhalb des Schmelzpunktes Phosphor dampfförmig abspalten, liegt ein Fall vor, bei dem das Erstarrungsbild geschnitten wird von dem Schaubild, das die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den flüssigen Legierungen und ihren Dämpfen darstellt, und das kurz als Verdampfungsbild bezeichnet werden soll.¹ Zur Erläuterung eines solchen Falles, der sich aber nicht auf die Kupfer-Phosphorlegierungen bezieht, sondern einer gedachten Legierungsreihe zwischen den beiden Stoffen *A* und *R* entspricht, diene Fig. 10. Zwischen den beiden Stoffen *A* und *R* werden zwei chemische Verbindungen $V_1 = \varphi$ und $V_2 = \psi$ vorausgesetzt. Die Legierungen zwischen *A* und V_1 bieten kein besonderes Interesse. Die beiden Verbindungen V_1 und V_2 sollen die Fähigkeit besitzen, in allen Verhältnissen homogene Mischkristalle γ zu bilden. Die Verbindung V_2 bilde mit *R* eine Legierungsreihe mit einem eutektischen Punkt. Der Siedepunkt der Verbindung V_1 liege bei *G*. Von der Verbindung V_2 soll vorausgesetzt werden, daß sie nicht unzersetzt siedet; der Siedepunkt von *R* liege bei *N*. Man erhält dann das in Fig. 10 gezeichnete Schaubild, das über die Gleichgewichtsverhältnisse Aufschluß gibt.

¹ BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, S. 1. Siehe auch ATEN, Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel. *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 386.

Bereich der Dämpfe oberhalb $ZGKLN$.
 Bereich der flüssigen Legierungen $ADBJGY$ und $RPMN$.
 Bereich der festen Legierungen . $EFBCHOQXSE$.
 Bereich der flüssigen Legierungen,
 die im Gleichgewicht mit den
 Dämpfen stehen YGZ ; $GJCKG$; MLN .
 Bereich der flüssigen und festen
 Legierungen, die miteinander
 im Gleichgewicht stehen . . $ADBFA$; BJC ; $HMPRQO$.
 Bereich der festen Legierungen, die
 im Gleichgewicht mit den
 Dämpfen stehen $CKLH$.

Die in Fig. 10 dargestellten Gleichgewichte gelten nur für Atmosphärendruck und für den Fall, daß die entstandenen Dämpfe

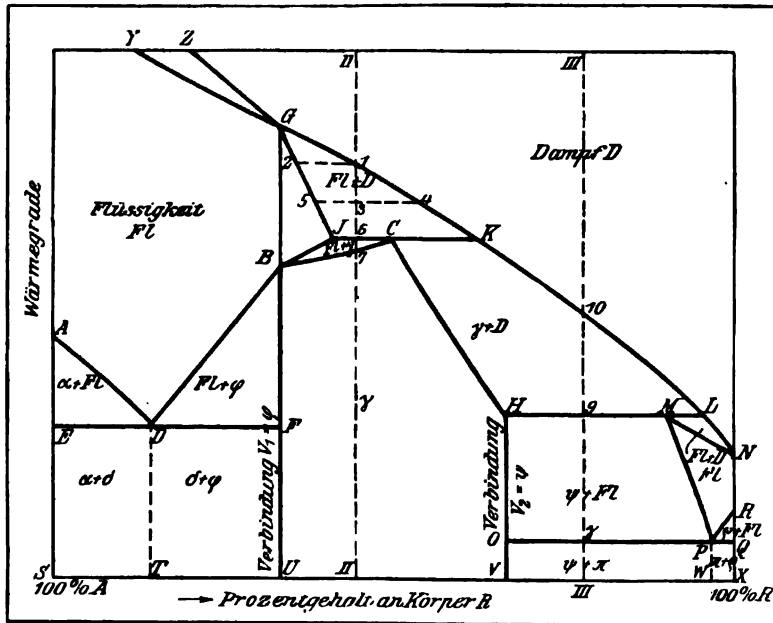


Fig. 10.

nicht frei entweichen können, sondern gezwungen sind, mit den flüssigen und festen Phasen in Berührung zu bleiben. Unter diesen Verhältnissen würde z. B. eine der Senkrechten II III entsprechende Mischung der Stoffe A und R bei Wärmegraden oberhalb des Punktes 1 völlig dampfförmig sein. Beim Wärmegrad 1 beginnt Verdichtung

10*

zur Flüssigkeit 2; bei sinkender Wärme, beispielsweise beim Wärmegrad 3, besteht Flüssigkeit 5 neben Dampf 4, wobei das Verhältnis beider Phasen durch das Verhältnis der Strecken $\overline{34}$ zu $\overline{35}$ dargestellt wird. Bei dem Wärmegrad 6 tritt zu der flüssigen Phase J und der dampfförmigen K noch die feste Phase C (Mischkristalle γ zwischen V_1 und V_2) hinzu. Der Wärmegrad bleibt unverändert, während die Menge des Dampfes ab-, die Menge der festen Mischkristalle C zunimmt; Sinken des Wärmegrades tritt erst ein, wenn der Dampf K verschwunden ist, und von jetzt ab besteht Gleichgewicht zwischen flüssigen Legierungen entsprechend Punkten der Linie BJ und festen Mischkristallen entsprechend Punkten der Linie BC. Bei abnehmender Wärme nimmt die Menge der Mischkristalle zu, die der flüssigen Schmelze ab, bis beim Wärmegrad 7 nur noch Mischkristalle γ übrig sind, die bei weiterer Abkühlung keine Veränderung mehr erleiden. Verfolgt man die Erscheinungen an der Hand derselben Legierung während der Erhitzung, so treten die oben genannten Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ein. — Eine Legierung III (siehe Fig. 10) besteht bei Wärmegraden unterhalb 8 aus Kristallen der Verbindung $V_2 = \psi$ und dem festen Eutektikum π . Zwischen den Wärmegraden 8 und 9 besteht sie aus Kristallen von ψ und flüssigen Schmelzen entsprechend Punkten von MP. Beim Wärmegrad 9 tritt zu den Kristallen ψ und der flüssigen Schmelze M noch der Dampf L hinzu, und es findet bei unveränderlicher Hitze Aufbrauch der flüssigen Schmelze unter ständigem Wachsen der Dampfmenge statt, so daß nur noch Kristalle ψ mit Dampf übrig bleiben. Bei weiterer Erhitzung ändern beide ihre Zusammensetzung, entsprechend dem Verlauf der Linien HC und LK. Die Kristalle ψ werden reicher an Stoff A, sie gehen über in Mischkristalle γ . Ihre Menge nimmt mit steigender Erhitzung ab, bis schließlich beim Wärmegrad 10 die Mischkristalle völlig verdampft sind.

Falls die Verbindung V_1 nicht unzersetzt verdampfen kann, so können sich die Verhältnisse wie in Fig. 11 gestalten. Diese Figur entspricht im wesentlichen den Verhältnissen bei den Kupfer-Phosphorlegierungen, soweit diese nur qualitativ nicht quantitativ betrachtet werden. Beim Schmelzen und Erhitzen derartiger Legierungen unter gewöhnlichen Verhältnissen ist jedoch nicht die oben genannte Bedingung erfüllt, daß der entstehende Dampf nicht frei entweichen kann. Er wird sich verflüchtigen und es bleibt somit nicht, wie im obigen Falle, die Zusammensetzung der ursprünglichen

Legierung unverändert, sondern sie wird immer ärmer an dem flüchtigeren Körper, der in diesem Falle der Phosphor ist. Betrachtet man z. B. die Veränderungen, die eine Legierung *I* (Fig. 11) bei der Erhitzung durchmacht, wenn die entstandenen Dämpfe entweichen und somit das Gleichgewichtsverhältnis nicht mehr beeinflussen. Zunächst ist die Legierung gebildet aus Mischkristallen γ . Beim Wärmegrad t_0 stellen sich die Mischkristalle ins Gleichgewicht

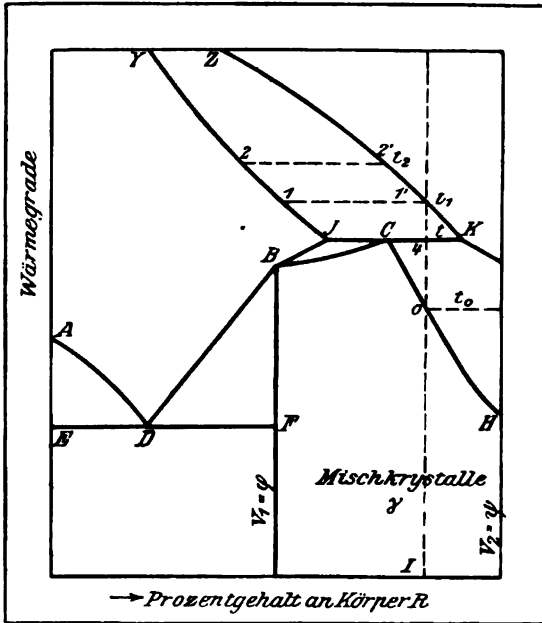


Fig. 11.

mit Dampf von bestimmter Zusammensetzung; wenn letzterer entweicht, so verändert sich die Zusammensetzung der Mischkristalle bei steigender Wärme allmählich von *o* nach *C*, vorausgesetzt, daß die Erhitzung genügend langsam erfolgt, so daß das Gleichgewicht für jeden Wärmegrad tatsächlich erreicht wird. Bei t_0 wandeln sich die Mischkristalle *C* um in flüssige Schmelze *J* und den Dampf *K*; entweicht letzterer, so bleibt schließlich nur die flüssige Schmelze *J* übrig, und wenn man die Legierung erstarren läßt, hat man statt der phosphorreichen Legierung *I* eine phosphorärmere *J* erhalten. Erhitzt man aber die Schmelze *J* noch weiter, beispielsweise bis t_1 , so gelangt man zu einer Schmelze *1*, und bei noch höherer Erwärmung, z. B. t_2 , gelangt man zu der Legierung *2*, die bei ihrer

Erstarrung entsprechend dem Erstarrungsbild $EADBF$ sich umwandelt. — Geht man zur festen Legierung I zurück und erhitzt diese so rasch, daß wesentliche Mengen Dampf nicht entweichen können, so bleibt der Phosphorgehalt nahezu unverändert; die Legierung kommt bei t^0 zum Schmelzen, und gibt auch, wenn die Erstarrung genügend rasch erfolgt, wieder Mischkristalle γ mit nahezu dem ursprünglichen Phosphorgehalt. Bleibt man beim Vorgang der Erhitzung und Abkühlung innerhalb der beiden besprochenen Grenzgesehwindigkeiten, so erhält man als Ende der Erstarrungslinie JK Punkte zwischen J und Punkt 4.

Die Kurve CH läßt sich durch den Versuch ermitteln, wenn man phosphorreiche Legierungen bei verschiedenen Wärmegraden so lange erhitzt, bis die Dämpfe vollständig entwichen sind. Der bei jedem Wärmegrad erhaltene Rückstand gibt durch seinen Phosphorgehalt die Abszissen der Punkte zwischen C und H . In Fig. 8 waren diese durch Versuch gewonnenen Kurven eingetragen; sie geben mit der Linie BC die Schnittpunkte C_1 und C_2 . Dort mußte demnach bei langsamer Erhitzung und Schmelzung und bei nur geringfügiger Überhitzung über den Schmelzpunkt hinaus die Erstarrungslinie enden. Statt dessen wurde sie durch Versuche bis zu C ($= 14.96\%$ Phosphor) gefunden. Bei der Herstellung dieser Schmelzen war die Erhitzung demnach schneller, als zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich war, und die in Fig. 7 gezeichnete Kurve CH entspricht somit nur einem teilweisen Gleichgewicht. Punkt C ist beobachtet; er würde sich aber bei anderen Versuchsverhältnissen entsprechend verschieben. Die Höhenlage des Punktes H ist beliebig angenommen. Da bei 1100°C (siehe Fig. 8) als Endergebnis eine Legierung mit 14.1% Phosphor erhalten wurde (Punkt Φ) ist anzunehmen, daß die Verbindung Cu_3P bei diesem Wärmegrad sich nicht zersetzt. In Fig. 7 ist der Siedepunkt dieser Verbindung G in willkürlicher Höhe angenommen. Das Schaubild ist dann durch die punktierten Linien ergänzt. Die durch Beobachtung bestimmten Linien sind stark ausgezogen.

Der wagerechte Verlauf der Erstarrungskurven zwischen JC erklärt sich nun; den J und C müssen auf ein und derselben Wagerichten mit K liegen. Der dieser Wagerichten entsprechende Wärmegrad ist als der Siedepunkt der mit γ -Kristallen gesättigten Schmelzen aufzufassen. Über die Abszisse von K ist nichts bekannt; nur die Ordinate ist festgestellt. K kann möglicherweise sehr weit nach rechts liegen, falls die Dämpfe vorwiegend nur Phosphor enthalten. —

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Erstarrungsbild und das Gefüge der Phosphor-Kupferlegierungen wird ermittelt.

2. Das Vorhandensein der Verbindung Cu_3P wird durch die Messungen der Dichten und der elektrischen Spannungsunterschiede bewiesen.

3. Phosphor macht das Kupfer härter. Die härtende Wirkung ist stärker als die des Zinns.

4. Durch Schmelzen können Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor nicht erhalten werden. Dagegen sind phosphorreichere Phosphor-Kupfersorten durch Erhitzung von Kupferspänen und Phosphor bei niederen Wärmegraden (300—400° C) zu erhalten. Ein Vorschlag, diesen Umstand zur technischen Erzeugung von Phosphor-Kupfer zu verwenden, wird gemacht.

5. Bei Höhererhitzung verlieren die phosphorreicheren Legierungen Phosphor; jedem Wärmegrad entspricht ein bestimmter Phosphorgehalt, der unter Abgabe von Phosphor als Grenzzustand erreicht wird. Bei 1100° C ist dieser Grenzphosphorgehalt 14.1%, entspricht somit der Verbindung Cu_3P .

6. Bei rascher Erhitzung und Schmelzung phosphorreicher Legierungen genügt die Zeit nicht, um unter Phosphorabspaltung den Grenzphosphorgehalt herbeizuführen. Diesem Umstande ist es zu danken, daß die technische Erzeugung von Legierungen über 14.1% Phosphor bis etwa 15% durch Schmelzen möglich ist.

7. Die Legierungen mit über 14.1% Phosphor bilden Mischkristalle der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung (vermutlich Cu_5P_3). Die Mischkristalle γ haben bei Phosphorgehalten über 14.3% gleichen Erstarrungspunkt (etwa 1022° C); dieser Wärmegrad entspricht dem Siedepunkt von Schmelzen, die mit Mischkristallen γ gesättigt sind.

Groß-Lichterfelde, 11. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1906.

Über die Löslichkeit der Hydrate des Broms- und Jodmagnesiums und über die Verbindungen dieser Salze mit Anilin und Phenylhydrazin.

Von

BORIS N. MENSCHUTKIN.

Mit 7 Figuren im Text.

I. Über das Hexahydrat des Magnesiumbromids.

In der im vorigen Jahre erschienenen dritten Auflage der „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von LANDOLT-BÖRNSTEIN, sind von W. MEYERHOFFER die Löslichkeitsangaben für das Magnesiumbromid als ein „Beispiel der Widersprüche und Unsicherheiten der Literatur“ (S. 549) aufgeführt, und unterscheiden sich tatsächlich die bis jetzt ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen des MgBr_2 in Wasser von ETARD¹ und F. MYLIUS und R. FUNK² um etwa 7—8 Gewichtsprocente MgBr_2 . Da mir zum Vergleich mit den Löslichkeitskurven der Magnesiumbromidalkoholate³ auch diejenige des Hexahydrats erforderlich war, so habe ich diese Kurve von 0° bis zum Schmelzpunkte dieses Hydrats ermittelt.

Das Hexahydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konnte ich ganz rein beim Zersetzen des Diätherats durch Wasser erhalten. Bei der Reaktion entwickelt sich soviel Wärme, daß der Äthyläther selbst abdestilliert, und aus der wässerigen Lösung kristallisiert dieses Hydrat im Exsikkator in schönen Kristallen; auf einer Tonplatte getrocknete, genau der Zusammensetzung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechende, haben sie den Schmelzpunkt bei 164°, was beträchtlich von den Angaben

¹ *Ann. chim. Phys.* [7] 2 (1894), 541.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), 1718.

³ Siehe meine Abhandlungen, *Z. anorg. Chem.* 52 (1906), Heft 1.

PANFILOVS¹ (151.5—155°) abweicht, dagegen mit denen von J. MYLIUS und R. FUNK übereinstimmt.

Die Löslichkeitsbestimmungen (es waren im ganzen von 0° bis 164° 35 Punkte bestimmt), nach den in früheren Abhandlungen beschriebenen Methoden ausgeführt, sind in der Tabelle und in der Fig. 1 gegeben.

Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

Temp. in °	Gehalt v. $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Gew.-Proz.	in Mol.-Proz.
0	76.0	16.2
20	78.1	18.0
40	80.2	19.9
60	82.3	22.2
80	84.4	24.9
100	86.6	28.4
120	89.0	33.3
140	92.0	41.8
150	94.9	51.0
160	98.0	75.1
164	100	100

Mit meinen Daten fällt vollkommen die bei 18° ausgeführte Löslichkeitsbestimmung von F. MYLIUS und R. FUNK zusammen, und weichen dagegen sehr diejenigen ETARDS ab, so z. B. bei 17° gibt ETARD 88% — bei mir sind 77.9%, bei 62° — 95.7% (E.) und 82.3% (M.), bei 97° 100.8% (E.) und 87.0% (M.): wie man sieht, liegt nach ETARD der Schmelzpunkt des Hexahydrats schon bei 95—96° statt 164°. Die Ursache dieser Abweichungen² läßt sich, da die Abhandlung ETARDS nur das Zahlenmaterial bietet, nicht feststellen; vielleicht haben wir es hier mit einem Fehler in Umrechnungen zu tun.

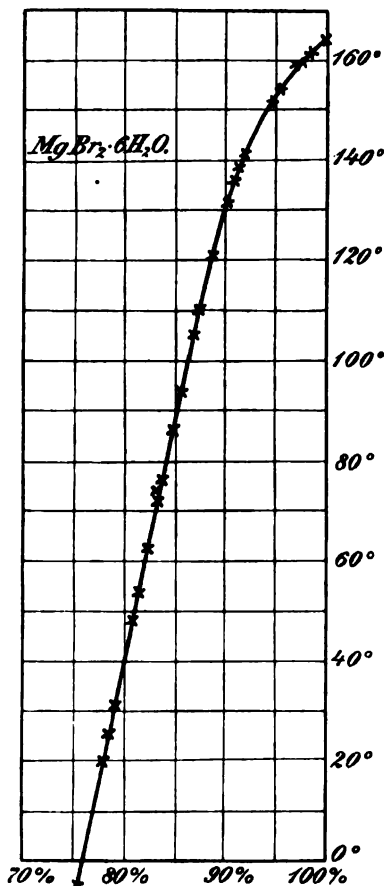


Fig. 1. Löslichkeit des Hexahydrats vom Magnesiumbromid in Wasser. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen — die Gewichtsprocente $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgetragen.

¹ Journ. russ. chem. Ges. 26 (1894), 234.

² Die Löslichkeitsangaben von ETARD scheinen überhaupt nicht immer

Die Löslichkeitskurve von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zeigt im Vergleiche mit der von J. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER¹ für das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestimmten einen ähnlichen Verlauf, nur ist die Löslichkeit des Magnesiumbromids etwas grösser, als die des Magnesiumchlorids.

Ein Vergleich der Löslichkeitskurven des $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser mit den in einer früheren Abhandlung² beschriebenen Löslichkeitskurven der Alkoholate des Magnesiumbromids ist in Fig. 2, wo die

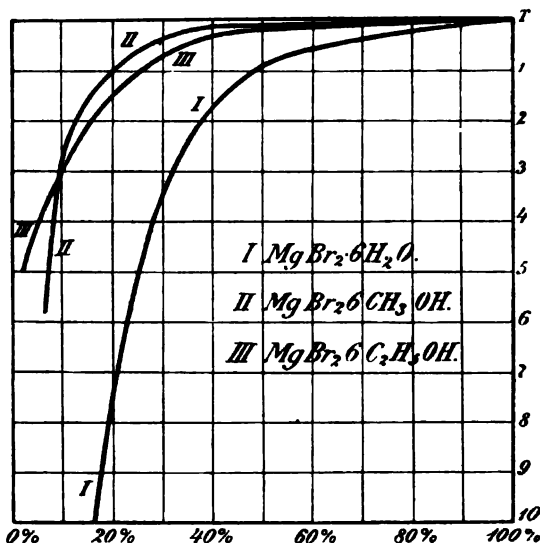


Fig. 2. Löslichkeitskurven von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ im Methylalkohol und $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Äthylalkohol. Zum besseren Vergleiche der Kurven sind die Schmelzpunkte der Molekularverbindungen bei einem Punkte liegend angenommen; dasselbe ist auch für die Schmelzpunkte des Wassers, Methyl- und Äthylalkohols gemacht. Auf der Temperaturachse (T) entspricht jede Teilung bei Kurve I -16.4° , bei II -28.4° und bei III -22.0° .

Die Zusammensetzung (Abszissen) ist in Molekularprozenten ausgedrückt.

Löslichkeiten in Molekularprozenten gegeben sind, ausgeführt. Hier sieht man die eigentümliche Sache, daß die Löslichkeitskurve des

zuverlässig zu sein; so gibt A. ATHEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1905), 121 für die Löslichkeit des Sublimats in Aceton ganz andere Zahlen; DUCKLAK fand dasselbe für die Löslichkeit des Sublimats im Äthylacetat; vergl. dazu H. B. ROOZEBOOM, die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Heft 2, S. 216.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 75.

² *Z. anorg. Chem.* 52 (1906), 9.

Äthylalkohols näher zur Kurve des Hydrats, als die Kurve des Methylalkohols steht. Es besitzt die Löslichkeitskurve des Methylalkoholats einen eigenartigen Charakter: sie steigt steiler, als die beiden anderen. Dieses schreibe ich der Sonderstellung, die der Methylalkohol in der homologen Reihe der primären Alkohole einnimmt, zu. Diese Sonderstellung äußert sich, wie bekannt, in vielen Fällen, so hat z. B. dieser Alkohol unter allen primären gesättigten Alkoholen weitaus die größten Esterifikationsgeschwindigkeiten u.s.w.

Die Methylalkoholate des Magnesiumbromids und -jodids und des Calciumchlorids besitzen unter den Alkoholaten die höchsten Schmelzpunkte, und zwar liegen bei den zwei ersten Methylalkoholaten die Schmelzpunkte sogar bedeutend höher, als bei den entsprechenden Hydraten (so schmilzt das $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ bei 190° , dagegen das $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 164°), so daß nach der Reihenfolge der Schmelzpunkte der Verbindungen: $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Schmelzpunkt 108.5°) Methylalkohol näher zum Wasser, als zum Äthylalkohol steht. Dasselbe läßt sich auch an den Löslichkeitskurven bemerken: die Kurve des Methylalkoholats ist viel näher mit der Kurve des Hydrats als mit derjenigen des Äthylalkoholats verwandt.

Die sich in der Literatur befindlichen Angaben von C. A. LOBBY DE BRUYN¹ und anderen Forschern bestätigen in vielen Fällen den Schluss, zu dem ich aus der Betrachtung der entsprechenden Löslichkeitskurven gekommen bin, — daß der Methylalkohol nicht immer eine Mittelstellung zwischen dem Wasser und Äthylalkohol, wie es zurzeit fast allgemein angenommen wird, einnimmt.

II. Über die Löslichkeit des Magnesiumjodids in Wasser.

Bei der Einwirkung von Wasser auf das Diätherat des Magnesiumjodids bildet sich nicht das Hexahydrat, wie beim Magnesiumbromid, sondern das Oktohydrat $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die Kristalle dieses Hydrats schmelzen bei 43.5° (nach PANFILOV² liegt der Schmelzpunkt bei $41\text{--}42^\circ$, nach F. MYLIUS und R. FUNK³ bei ca. 45°);

¹ *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11 (1892), 112.

² *Journ. russ. chem. Ges.* 26 (1894), 238.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), 1720.

oberhalb dieser Temperatur ist nur das Hexahydrat $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als kristallinische Phase existenzfähig.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei den Hydraten des Magnesiumjodids sind in der folgenden Tabelle (die auf Grund von 46 beobachteten Punkten zusammengestellt ist) enthalten.

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

Temperatur in °	Gehalt von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	in Gew.-Proz.	in Mol.-Proz.
0	76.0	12.2
20	81.0	16.6
40	88.0	25.0
43.5	90.8	31.6 (Smp. d. Oktohydrats)

Löslichkeit von $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser.

43	89.8	29.1
80	90.3	30.0
120	90.9	31.6
160	91.7	34.3
200	93.4	39.7
215	94.3	43.4

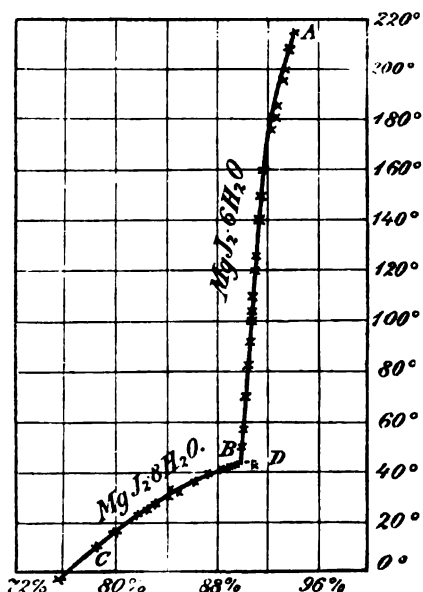


Fig. 8. Löslichkeit des Magnesiumjodids in Wasser. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten gegeben.

Wie im Zustandsdiagramm (Fig. 3) zu sehen ist, gestalten sich die Verhältnisse im System $\text{MgJ}_2\text{—H}_2\text{O}$ folgendermaßen. Von 0° steigt mit der Temperatur die Löslichkeit des Oktohydrats längs der Kurve CD und läßt sich der Punkt D (Schmelzpunkt von $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) nur bei Abwesenheit des höheren Hydrats $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erreichen. Ist aber ein Keim dieses letzteren Hydrats vorhanden,

Löslichkeitskurven der Hexahydrate von MgCl_2 , MgBr_2 und MgJ_2 . Die Schmelzpunkte der Hexahydrate sind in einem Punkte liegend angenommen, es entspricht eine Teilung der Temperaturachse (T) bei $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -11.7° , bei $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -16.4° und bei $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -25° . Auf den Abszissen sind die Gewichtsprocente der drei Hexahydrate aufgetragen.

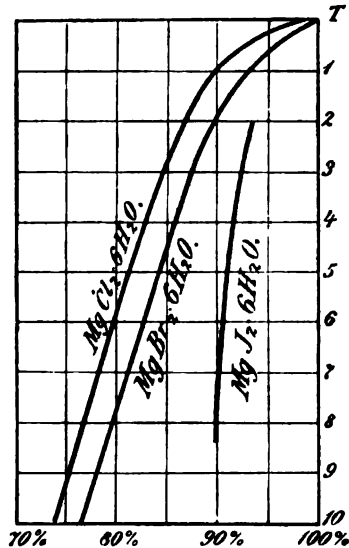


Fig. 4.

so beobachtet man nicht den Schmelzpunkt des Oktohydrats: es tritt Zersetzung, unter Bildung des Hexahydrats, schon bei B (49°) ein; es entspricht in diesem Punkte die Zusammensetzung des Systems etwa der Formel $\text{MgJ}_2 \cdot 8.38\text{H}_2\text{O}$. Es befindet sich also der Teil BD der Kurve in Beziehung zum Oktohydrat im metastabilen Gleichgewichte.

Im Punkte B fängt die Löslichkeitskurve des Hexahydrats an. Diese Kurve konnte nicht bis zum Schmelzpunkte des Hydrats $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verfolgt werden, denn schon bei $180\text{—}190^\circ$ fängt der Inhalt der Röhren an sich braun zu färben, und oberhalb $200\text{—}210^\circ$ tritt Zersetzung ein.

Beim Vergleiche der Löslichkeitskurven der drei Hexahydrate (MgCl_2 , MgBr_2 , MgJ_2) ergibt sich, wie es Fig. 4 veranschaulicht, daß die Löslichkeit bei diesen Körpern vom Chlorid zum Jodid

¹ J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFER, *Z. phys. Chem.* 27 (1898), 75.

steigt — eine Erscheinung, die oft unter den Metallhalogeniden beobachtet wird.

Die Löslichkeitskurven der Alkoholate und des Hexahydrats des Magnesiumjodids zeigen ganz dieselben Verhältnisse wie die in der vorstehenden Abhandlung beim Magnesiumbromid geschilderten, so daß ich hier nicht auf sie näher eingehen werde.

III. Über die Verbindungen des Magnesiumbromids und -jodids mit Anilin.¹

Viele Amine geben mit dem Magnesiumbromid und -jodid gut kristallisierende Molekularverbindungen. Da aber die Eigenschaften der niederen Glieder von den aliphatischen Repräsentanten dieser Verbindungen eine Untersuchung der Löslichkeit nicht ohne besondere Vorrichtungen ausführen lassen, habe ich nur die Verbindungen mit dem Anilin näher untersucht. Obwohl bei den anorganischen Salzen zahlreiche Molekularverbindungen mit dem Anilin bekannt sind, ist, soviel ich weiß, noch kein einziges Zustandsdiagramm des Systems Salz-Anilin beschrieben worden.

1. Anilin reagiert mit dem Diätherat des Magnesiumbromids unter großer Wärmeentwicklung, so daß der Äther selbst abdestilliert; von den sich bildenden Verbindungen mit dem Anilin konnte ich drei, namentlich $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, wie ich darüber weiter unten berichten werde, isolieren. Eine Untersuchung der Löslichkeit dieser Verbindungen in Anilin hat ein Zustandsdiagramm, das durch die folgende Tabelle (41 beobachtete Punkte) und Fig. 5 charakterisiert ist, gegeben.

(S. Tabelle, S. 159.)

Die erste Kurve (I), von $+10^\circ$ an untersucht, hat als kristallinische Phase die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, die in rhombischen Tafeln kristallisiert und beim Erwärmen sich ohne zu schmelzen zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen der absolut alkoholischen Lösungen von Anilin und Magnesiumbromid und kann vorzüglich aus dem Äthylalkohol (auch aus dem Methylalkohol) umkristallisiert werden; durch Wasser wird

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft den 5. Januar 1906 mitgeteilt.

Löslichkeitsverhältnisse im System Magnesiumbromid—Anilin.

Gehalt von $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in			Gehalt an $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in		
Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.	Temp. in °	Gew.-Proz.	Mol.-Proz.

Kurve I. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in Anilin.

10	3.2	0.5	90	12.8	2.4
30	3.9	0.67	100	18.5	3.63
50	5.1	0.87	103.5	27.5	6.0
70	7.5	1.8			

Kurve II. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in Anilin.

103	24.0	4.87	200	33.5	7.7
120	24.3	5.0	220	45.0	11.7
140	24.9	5.23	230	55.0	16.0
160	26.0	5.54	237	76.3	34.9
180	28.8	6.22			

Kurve III. Löslichkeit von $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in Anilin.

237	76.3	34.9	260	78.1	37.3
250	77.3	36.3	270	79.0	38.6

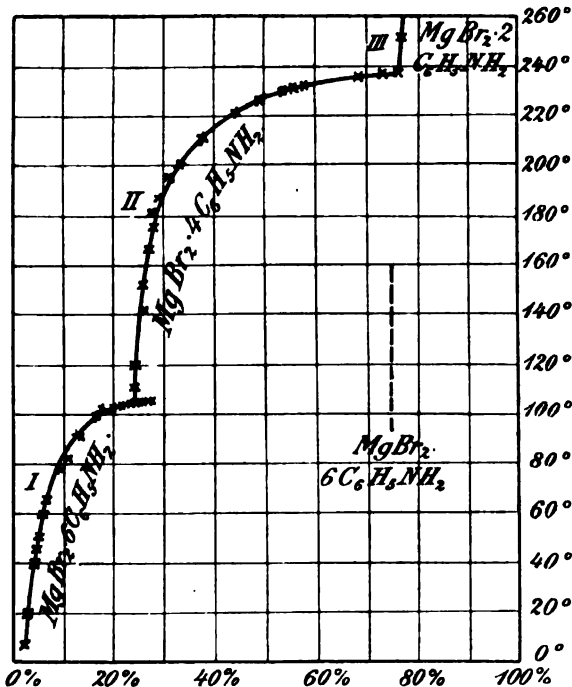


Fig. 5. Zustandsdiagramm des Systems $\text{MgBr}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Die Ordinaten stellen die Temperaturen, die Abszissen — die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten von $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ dar.

sie zersetzt, indem sich das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet und sich Anilin ausscheidet. Ist die höhere Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ nicht vorhanden, so läßt sich Kurve I bis zur Temperatur von $103.5\text{--}104^\circ$ und bis zum Gehalte im System von 9.04% MgBr_2 (was etwa der Zusammensetzung $\text{MgBr}_2 \cdot 20\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ entspricht) verfolgen; dagegen tritt bei Gegenwart der Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Zersetzung schon bei 103° ein. Es dissoziiert also die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ziemlich weit von der ihr entsprechenden Zusammensetzung.

Bei 103° fängt die zweite Löslichkeitskurve an; diese konnte bis 25° beobachtet werden, wo wieder ein Knick vorliegt. Die kri-

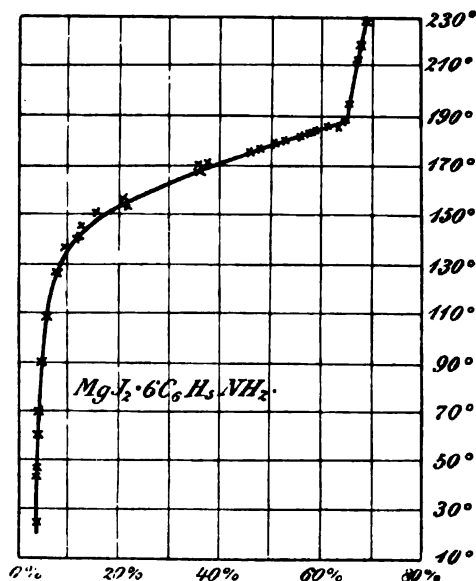


Fig. 6. Löslichkeit des Magnesiumjodids in Anilin. Auf den Abszissen sind die Gewichtsprocente von $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, auf den Ordinaten — die Temperaturen verzeichnet.

stallinische Phase der Kurve II kommt in Form langer Nadelchen vor. Der plötzliche Übergang von den Systemen, die $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ als feste Phase haben, in dieses neue System erfolgt bei $103\text{--}104^\circ$ und ist gut zu beobachten, da die sich bildenden langen Nadeln den Inhalt des Röhrchens in allen Richtungen durchschiefen, und hat es den Anschein, als ob die ganze Masse fest wird. Die Zusammensetzung dieser Kristalle entspricht der Formel $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Was nun die dritte Kurve, die bei 230° anfängt, betrifft, so konnte ich sie bis etwa 270° verfolgen; hier tritt Zersetzung ein, indem der Inhalt der Röhren braun wird. Die kristallinische Phase stellt hier die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ dar, die sich auch beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen des Anilins und des Diätherats bildet.

2. Im System Magnesiumjodid—Anilin sind die Verhältnisse den soeben geschilderten analog, so daß ich das Zahlenmaterial (30 beobachtete Punkte) hier nicht mitteile und nur ein Zustandsdiagramm (Fig. 6) gebe. Im Temperaturintervall $0-230^{\circ}$ besteht die Löslichkeitskurve aus zwei Kurven, von denen die erste ($0-189^{\circ}$) als kristallinische Phase die Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ hat. Diese Molekularverbindung kristallisiert in rhombischen Kristallen, kann aus Methyl- und Äthylalkohol unzersetzt umkristallisiert werden und beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Bei $188-189^{\circ}$ wird ein Knick beobachtet und es fängt eine zweite Löslichkeitskurve an, — die Löslichkeitskurve der Verbindung $\text{MgJ}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, die bis 230° beobachtet wurde: hier fängt diese Verbindung, unter Ausscheidung des Jods, an sich zu zersetzen.

In beiden untersuchten Systemen haben wir also ein Bild, das bis jetzt fast ausschließlich bei den Systemen von Salz und Wasser, wo sich mehrere Hydrate bilden können, beobachtet war. Eine ausgedehntere Untersuchung wird zeigen, ob sich dieses Bild auch bei anderen Salzen, die voraussichtlich in vielen Fällen mehrere Verbindungen mit Anilin bilden, wiederholen wird.

IV. Über die Löslichkeit des Magnesiumbromids im Phenylhydrazin.¹

In der Literatur sind viele Verbindungen von Salzen mit Phenylhydrazin (hauptsächlich in den Abhandlungen von MORTESIER) beschrieben; von der Löslichkeit dieser Verbindungen in Phenylhydrazin weiß man aber sehr wenig.

Bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Diätherat des Magnesiumbromids bilden sich auch gut kristallisierende Molekularverbindungen dieses Salzes, deren Löslichkeit im Phenylhydrazin bestimmt wurde. Bei diesen Untersuchungen stieß ich auf einige

¹ Der russischen chemischen Gesellschaft den 5. Januar 1906 vorgetragen.
Z. anorg. Chem. Bd 52.

Schwierigkeiten: einerseits, wegen der Dickflüssigkeit der Lösungen, stellt sich das Gleichgewicht nur langsam ein (besonders bei niederen Temperaturen), so daß die Lösungen vielleicht nicht ganz gesättigt gewesen sein konnten; andererseits übt das Phenylhydrazin eine störende Wirkung bei der Analyse der Lösungen aus. Es müssen deshalb die folgenden Löslichkeitsdaten (es sind 30 Bestimmungen ausgeführt worden) als nur annähernd bezeichnet werden.

Löslichkeit von Magnesiumbromid in Phenylhydrazin.

Gehalt von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ in	Gehalt von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ in	Gehalt von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ in
Temp. in ° Gew.-Proz. Mol.-Proz.	Temp. in ° Gew.-Proz. Mol.-Proz.	Temp. in ° Gew.-Proz. Mol.-Proz.

I. Kurve.

20	3.0	0.4	80	33.0	6.0
40	7.0	0.9	99	54.8	13.5
60	16.4	2.5			

II. Kurve.

100	54.8	13.5	180	68.4	21.1
140	60.8	16.9	200	73.4	26.4

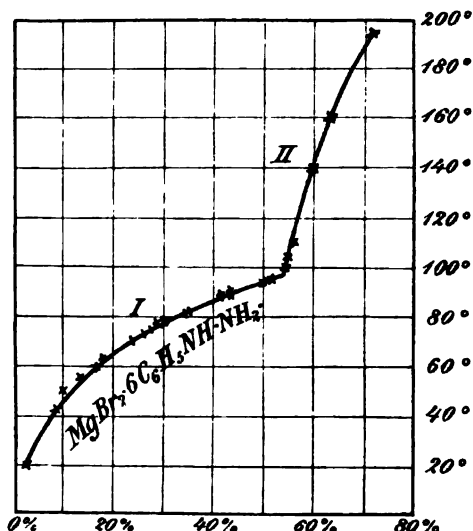


Fig. 7. Löslichkeitskurven von Magnesiumbromid in Phenylhydrazin. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Gewichtsprocente von $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ gegeben.

Wie man sieht (Fig. 7) wird das System $\text{MgBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ im untersuchten Temperaturintervall (20—200°) durch zwei Löslichkeitskurven, die sich bei etwa 100° schneiden, charakterisiert. Die

erste Kurve hat als kristallinische Phase die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, die in langen Kristallen aus den heißen Lösungen ausscheidet; der Knick erfolgt bei einem Gehalt an MgBr_2 , der annähernd durch die Formel $\text{MgBr}_2 \cdot 12.4\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ausgedrückt wird, also dissoziiert schon die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ziemlich weit von der ihr entsprechenden Zusammensetzung. Was die zweite Kurve betrifft, so konnte ich hier die kristallinische Phase nicht isolieren; wahrscheinlich ist es die Molekularverbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$.

Ein ähnliches Zustandsdiagramm werden wahrscheinlich viele Systeme, die als Komponente ein Salz und Phenylhydrazin haben, aufweisen.

St. Petersburg-Sosnowka, Laboratorium der organischen Chemie des Polytechnikums, 17. Oktober 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1906.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen IV.¹

Die Löslichkeiten einiger Quecksilbersalze.

Von

W. HERZ und G. ANDERS.

In Fortführung der Versuche von W. HERZ und M. KNOCH¹ haben wir die Löslichkeiten einiger Quecksilbersalze in verschiedenen Lösungsmittelgemengen untersucht.

Das zu den Versuchen benutzte Quecksilberchlorid war KAHLBAUMSches reinstes Präparat. Das Quecksilberbromid wurde von uns aus den Elementen hergestellt und nach Umkristallisation aus Alkohol abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Quecksilberjodid und -cyanid waren von KAHLBAUM bezogen. Das Jodid hatte eine rote Farbe.

Als Lösungsmittel dienten außer Wasser noch Methylalkohol, Äthylalkohol und Äthylacetat. Der Äthylalkohol wurde durch Destillation über Calciumoxyd und Stehen über entwässertem Kupfersulfat absolut gemacht. Der Methylalkohol wurde als reinstes Präparat von KAHLBAUM bezogen und noch zweimal über Calciumoxyd destilliert. Der so gewonnene Methylalkohol siedete bei 64.8° (747.7 mm Druck) und besaß das spez. Gew. $d_{25}^{25}/_4$ 0.7879. Das Äthylacetat stammte von KAHLBAUM; es wurde zur Reinigung mit geschmolzenem Calciumchlorid geschüttelt und dann zweimal über Natrium destilliert, wobei der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienende Ester zwischen 75 und 77° überging. Das spez. Gew. $d_{25}^{25}/_4$ betrug 0.884. Ebenso wie andere Forscher machten auch wir die Beobachtung, daß es sehr schwer oder fast unmöglich ist, absolut reinen Ester zu gewinnen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der üblichen Weise derart vorgenommen, daß überschüssige Salzmenngen mit den als

¹ Z. anorg. Chem. 41, 315; 45, 262; 46, 193.

Lösungsmittel dienenden Flüssigkeiten in gut schließenden Flaschen bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurden. Nach dem Absitzen des Bodenkörpers, das häufig — speziell bei den Bromiden — sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, wurden bestimmte Mengen der klaren Lösungen abpipettiert; die gelöste Salzmenge wurde bei den Versuchen mit Chlorid und Bromid durch Fällung mittels H_2S als HgS im Gooch-tiegel und bei den Versuchen mit Jodid und Cyanid durch Verdunsten des Lösungsmittels in gewogenen Schälchen festgestellt.

Löslichkeiten in Methylalkoholwassergemengen.

In der folgenden Tabelle stehen unter P die Gewichtsprocente Methylalkohol im Lösungsmittelgemenge und unter $W:A$ die entsprechenden Molverhältnisse Wasser zu Alkohol. Die Lösungsmittelgemenge wurden durch Abwägen und Mischen der Bestandteile hergestellt. Unter $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 und $Hg(CN)_2$ stehen die in 10 ccm-Lösung enthaltenen Mengen der den Formeln entsprechenden Salze und zwar zuerst die Millimolmengen und dann in Klammern die analogen Grammengen.

P	$W:A$	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	$Hg(CN)_2$
0	—	2.87 (0.722)	0.167 (0.060)	0.0013 (0.0006) ³	4.84 (1.094)
10.60	15:1	2.92 (0.79) ¹	0.201 (0.072) ³	—	4.87 (1.102)
30.77	4:1	4.18 (1.131)	0.358 (0.129) ³	—	4.94 (1.246)
37.21	3:1	4.96 (1.343)	0.422 (0.152) ³	—	5.40 (1.361)
47.06	2:1	7.27 (1.971)	0.700 (0.252) ³	0.0098 (0.0044)	6.49 (1.637)
64.00	1:1	14.19 (3.844)	1.90 (0.685)	0.0347 (0.0158)	8.18 (2.048)
78.05	1:2	21.11 (5.717)	4.07 (1.466)	0.0981 (0.0445)	9.75 (2.458)
100	—	17.95 (4.862)	13.96 (5.025)	0.571 (0.259)	13.60 (3.429)

Die Löslichkeit aller Salze ist im Methylalkohol größer als im Wasser. Beim Bromid, Jodid und Cyanid steigt die Löslichkeit mit steigendem Alkoholgehalt. Beim Chlorid steigt die Löslichkeit ebenfalls im selben Sinne, nur daß hier ein Maximum eintritt, das nach unseren Versuchen etwa bei 1 Mol Wasser: 2 Mol Alkohol liegt; in reinem Methylalkohol ist die Löslichkeit wieder gesunken. Die Anwesenheit dieses Maximums ist in Übereinstimmung mit der Angabe von MAC INTOSH⁴, daß Sublimat mit reinem Methylalkohol

¹ Diese Analyse stimmte schlecht.

² Diese Lösungen waren auch nach wochenlangem Stehen noch schwach opaleszierend.

³ Nach einer Bestimmung von MORSE, *Zeitschr. phys. Chem.* 41, 734.

⁴ *Journ. physik. Chem.* 1, 298.

eine Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ bildet, während in den von uns benutzten Lösungsmittelgemengen bei 25° keine Kristallalkoholbindung mehr erfolgt. Das Wachsen der Löslichkeit durch Methylalkoholzusatz ist beim Jodid prozentual am größten, beim Cyanid am kleinsten.

Angaben über die Löslichkeit von Quecksilberhaloiden in Wasser und in absolutem Methylalkohol sind bereits in der Literatur bekannt. Die Angaben von BRUYN,¹ FOOTE,² MORSE³ und SHERILL⁴ stimmen mit unseren Werten nahe überein.

Zur rechnerischen Verwertung unserer Löslichkeitsangaben brauchten wir die spez. Gew. der von uns benutzten Alkoholwassergemenge und der gesättigten Salzlösungen. Die Dichtebestimmungen wurden durch Wägung bei 25° ausgeführt und auf Wasser von 4° bezogen. Wir bedienten uns hierbei mit Vorteil einer genau ausgewogenen Pipette, deren Enden abgeschliffen waren, so daß sie durch gleichfalls abgeschliffene Glashütchen verschlossen werden konnten. Am Bauch der Pipette waren vier Glasfüßchen angeschmolzen und die beiden Ansatzrohre etwas in die Höhe gebogen, so daß die Pipette bequem auf die Wage gesetzt werden konnte. Die Notwendigkeit, Pipetten an Stelle der gewöhnlich gebrauchten OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometer zu benutzen, lag in der großen Neigung unserer Lösungen zur Kristallisation und der bei 25° bereits erheblichen Verdunstungsgeschwindigkeit des Methylalkohols. Diese beiden Eigenschaften machen die Benutzung der OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometer, bei denen eine genaue Einstellung immerhin einige Minuten in Anspruch nimmt, unmöglich, da eine Auskristallisation in den Ansatzrohren dabei nicht zu vermeiden ist. Dagegen bedarf die Füllung der auf 25° vorgewärmten Pipette keiner erheblichen Zeit, und Vergleichsversuche mit anderen Lösungen ergaben, daß die spez. Gew. mit dem OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometer und unserer Pipette zu gleichen Werten führten.

In der folgenden Tabelle der spez. Gew. stehen unter *P* wieder die Gewichtsprozente Methylalkohol im Lösungsmittelgemenge, unter *S* ihre Dichten und unter S_{HgCl_2} , S_{HgBr_2} , S_{HgJ_2} und $S_{\text{Hg(CN)}_2}$ die Dichten der entsprechenden gesättigten Lösungen.

¹ *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11, 124.

² *Amer. Chem. Journ.* 30, 341.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 41, 734.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 43, 735; *Z. f. Elektrochem.* 9, 550.

<i>P</i>	<i>S</i>	S_{HgCl_2}	S_{HgBr_2}	S_{HgJ_2}	$S_{\text{Hg}(\text{CN})_2}$
0	0.99707	1.0565	1.0022	—	1.0813
10.60	0.9792	1.0441	0.9857	—	1.0642
30.77	0.9481	1.0420	0.9588	—	1.0484
37.21	0.9369	1.0507	0.9508	—	1.0430
47.06	0.9186	1.0809	0.9401	0.9187	1.0426
64.00	0.8800	1.2015	0.9386	0.8834	1.0441
78.05	0.8489	1.3314	0.9744	0.8519	1.0484
100	0.7879	1.2160	1.2275	0.8155	1.0762

Die Löslichkeit der Salze im Lösungsmittelgemisch wird bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Lösungsmittel; doch ist die gefundene Löslichkeit natürlich nicht gleich der Summe der beiden Salzmengen, welche die im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Mengen Wasser und Alkohol allein lösen würden. Wir haben (angenähert) berechnet, wie groß die gelösten Salzmengen sein müßten, wenn die beiden Lösungsmittelmenge, ohne sich zu beeinflussen, lösend wirken würden, was bei Kenntnis aller in Betracht kommenden spez. Gew. und der Zusammensetzung der benutzten Lösungsmittelmenge unter der Annahme möglich ist, daß keine Kristallalkohol- oder -wasserbindung stattfindet. Wir glauben, daß diese Annahme in Anlehnung an die bereits erwähnte Abhandlung von Mac INTOSH berechtigt ist.

In der folgenden Tabelle stehen unter *P* wieder die Gewichtsprocente Methylalkohol im Lösungsmittelgemenge, unter *L* die Millimol Salz in 10 ccm der gesättigten Lösung, unter *W* die berechnete Millimolzahl Wasser und unter *A* die entsprechende Millimolmenge Alkohol im gleichen Volumen Lösung, unter l_w die der angegebenen Wassermenge allein entsprechende berechnete Salzmenge und unter l_a die der Methylalkoholmenge allein zukommende berechnete Salzmenge, unter *l* die Summe von l_a und l_w und unter *L-l* die Differenz der gefundenen und berechneten Löslichkeiten (zuerst in Millimolen und dann in Klammern in Grammen).

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberchlorids.

<i>P</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	l_w	l_a	<i>l</i>	<i>L-l</i>
10.6	2.9	479	32	2.36	2.52	4.9	-2.0 (0.54)
30.8	4.2	357	89	1.76	7.03	8.8	-4.6 (1.26)
37.2	5.0	319	106	1.57	8.39	10.0	-5.0 (1.41)
47.1	7.3	260	130	1.28	10.23	11.5	-4.2 (1.15)
64	14.2	163	163	0.80	12.86	13.7	+0.5 (0.14)
78.0	21.1	92.5	185	0.46	14.58	15.0	+6.1 (1.64)

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberbromida.

<i>P</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>l_w</i>	<i>l_a</i>	<i>l</i>	<i>L-l</i>
10.6	0.20	486	32.4	0.15	2.0	2.15	-2 (0.7)
30.8	0.36	364	91	0.11	5.6	5.71	-5.4 (1.83)
37.2	0.42	326	108.7	0.10	6.7	6.80	-6.4 (2.3)
47.1	0.70	269	134.4	0.08	8.3	8.38	-7.7 (2.75)
64.0	1.90	174	174	0.05	10.7	10.75	-8.9 (3.2)
78.0	4.07	101	202	0.03	12.4	12.43	-8.4 (3.0)

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberjodids.

47.1	0.0098	269.8	134.9	0.0006	0.3127	0.3133	-0.3035 (0.1375)
64.0	0.0347	176.2	176.2	0.0004	0.4084	0.4088	-0.3741 (0.1698)
78.0	0.0981	103.2	206.5	0.0002	0.4786	0.4788	-0.3807 (0.1729)

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilbercyanida.

10.6	4.4	473	82	3.8	1.9	5.7	-1.3 (0.327)
30.8	4.9	355	89	2.9	5.3	8.1	-3.2 (0.805)
37.2	5.4	316	105	2.5	6.3	8.8	-3.4 (0.855)
47.1	6.5	258	129	2.1	7.7	9.8	-3.3 (0.833)
64.0	8.1	168	168	1.3	10.0	11.3	-3.2 (0.805)
78.0	9.7	98	195	0.8	11.6	12.4	-2.7 (0.681)

Wie die letzte Vertikalreihe dieser Tabellen zeigt, ist die gefundene Löslichkeit kleiner als die nach der Zusammensetzung des Lösungsmittels berechnete, mit Ausnahme der beiden letzten Werte beim Quecksilberchlorid.

Vergleicht man den Gang der Differenzen $L-l$, so zeigt sich beim Quecksilberjodid eine dauernde Steigerung mit wachsendem Alkoholgehalt, während bei den anderen Salzen stets ein Maximum vorhanden ist. Dieses Maximum liegt bei dem nicht nur in Alkohol, sondern auch in Wasser gut löslichen Cyanid und Chlorid bei mittleren Alkoholwasserkonzentrationen, während es bei dem in Wasser schwer löslichen Bromid sich nach dem Ende der höheren Alkoholkonzentration verschoben hat. Demnach kann das dauernde Steigen bei dem in Wasser fast gar nicht löslichen Quecksilberjodid vielleicht so gedeutet werden, daß das Maximum an das Ende der Alkoholwassergemenge gerückt ist.

Der Gang dieser Löslichkeitsdifferenzen erinnert an den Gang von Reibungsquotienten bei Lösungsmittelgemengen, wo bekanntlich häufig ganz analoge Maxima beobachtet worden sind. Wir dachten daher daran, daß zwischen diesen Differenzen und der inneren Reibung der Lösung Proportionalität vorhanden sein könnte, und bestimmten die inneren Reibungen sowohl der Lösungsmittelgemenge als auch der gesättigten Salzlösungen.

Die Bestimmung der inneren Reibung erfolgte in einem Wasserbade von 25° durch Ausfließenlassen bestimmter Flüssigkeitsvolumina in einem auf destilliertes Wasser geeichten Apparate, etwa in der Weise, wie es in OSTWALD-LUTHERS physiko-chemischen Messungen beschrieben worden ist. Wir haben, da uns allein der Gang der inneren Reibungen interessierte, nicht die absoluten Werte, sondern nur die relativen Reibungen bezogen auf die des Wassers nach der Formel

$$\eta = \frac{st}{\sigma \tau}$$

ausgerechnet, worin η die relative Reibung, σ und τ spez. Gew. und Ausflußzeit des Wassers und s und t die analogen Daten in der Lösung bedeuten.

In der folgenden Tabelle steht unter P wieder der Prozentgehalt der Lösungsmittelmenge an Methylalkohol, unter η ihre relativen inneren Reibungen und unter η_{HgCl_2} , η_{HgBr_2} , η_{HgJ_2} und $\eta_{\text{Hg(CN)}_2}$ die Reibungen der den Formeln entsprechenden gesättigten Salzlösungen.

P	η	η_{HgCl_2}	η_{HgBr_2}	η_{HgJ_2}	$\eta_{\text{Hg(CN)}_2}$
0	1.000	1.036	1.013	—	1.061
10.6	1.298	1.352	1.308	—	1.376
30.77	1.665	1.815	1.738	—	1.824
37.2	1.771	1.878	1.773	—	1.881
47.06	1.741	1.832	1.748	1.738	1.878
64.00	1.468	1.804	1.510	1.490	1.685
78.05	1.184	1.728	1.260	1.178	1.490
100	0.626	1.039	0.949	0.682	1.031

Diese Zahlen zeigen, daß das Maximum der Lösungsdifferenz mit dem Maximum der inneren Reibung zusammenfällt beim Cyanid und nahezu beim Chlorid, daß dagegen keine Proportionalität mehr beim Bromid und Jodid vorhanden ist.

Immerhin schien es uns interessant genug, diese Beziehung noch bei einem weiteren Beispiel zu verfolgen, um sie entweder näher kennen zu lernen oder als unbrauchbar zu verwerfen.

Löslichkeiten in Äthylalkoholwassergemengen.

Die Lösungsmittelgemenge wurden durch Zusammengiessen von Alkohol und Wasser dargestellt, und die Prozentgehalte durch Bestimmung der spez. Gew. nach den Tabellen von LANDOLT und

BÖRNSTEIN erschlossen. In der folgenden Tabelle stehen unter *P* die Gewichtsprocente Äthylalkohol im Lösungsmittelgemisch und unter HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 und Hg(CN)_2 die in 10 ccm Lösung enthaltenen Mengen der den Formeln entsprechenden Salze und zwar zuerst die Millimolmengen und dann in Klammern die analogen Grammengen.

<i>P</i>	HgCl_2	HgBr_2	HgJ_2	Hg(CN)_2
0	2.67 (0.722)	0.167 (0.060)	—	4.34 (1.095)
20.18	2.49 (0.676)	0.187 (0.067)	—	3.47 (0.876)
40.69	3.94 (1.069)	0.440 (0.159)	—	3.58 (0.902)
70.01	8.70 (2.360)	1.829 (0.658)	0.061 (0.0275) ¹	3.80 (0.957)
100	13.61 (3.686)	6.337 (2.281)	0.386 (0.175) ¹	3.25 (0.819)

Die Löslichkeit aller dieser Salze in Äthylalkohol ist geringer als in Methylalkohol. Beim Chlorid, Bromid und Jodid ist die Löslichkeit grösser als in Wasser, so daß mit wachsendem Alkoholgehalt steigende Löslichkeiten vorhanden sind. Beim Cyanid dagegen ist die Wasserlöslichkeit grösser, doch ist hier kein stetiger Gang der Löslichkeiten mit steigendem Alkoholgehalt vorhanden, sondern ein wechselndes Fallen und Steigen.

Die Löslichkeit des Chlorids in absolutem Äthylalkohol ist bereits von LOBBY DE BRUYN² bestimmt worden; nach ihm lösen 100 g Alkohol 49.4 g Salz; nach unseren Bestimmungen ist diese Zahl grösser und beträgt 49.93.

Die spez. Gew. der Salzlösungen stehen in der folgenden Tabelle (analog wie bei der entsprechenden der Methylalkoholwassergemenge geschrieben):

<i>P</i>	<i>S</i>	S_{HgCl_2}	S_{HgBr_2}	S_{HgJ_2}	$S_{\text{Hg(CN)}_2}$
0	0.99707	1.0565	1.0022	—	1.0813
20.18	0.96617	1.0214	0.9717	—	1.0339
40.69	0.93020	1.0180	0.9485	—	1.0006
70.01	0.86322	1.0616	0.9214	0.8636 ³	0.9419
100	0.78560	1.1067	0.9878	0.8032 ³	0.8552

Aus diesen Angaben berechneten wir wieder die Löslichkeiten, die sich ergeben müßten, wenn die beiden Lösungsmittel unbeeinflusst ihre Lösungswirkung ausüben würden. In der folgenden

¹ Interpoliert nach Versuchen von HERZ und KNOCH l. c.

² *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 11, 124.

³ Interpoliert nach Versuchen von HERZ und KNOCH.

Tabelle haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie in der analogen Tabelle vorher:

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberchlorids.

<i>P</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>l_c</i>	<i>l_a</i>	<i>l</i>	<i>L - l</i>
20.18	2.49	422.6	41.8	2.06	3.55	5.61	- 3.12 (0.844)
40.69	3.94	300.0	80.5	1.46	6.83	8.29	- 4.35 (1.18)
70.01	8.70	137.4	125.5	0.67	10.65	11.82	- 2.62 (0.71)

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilberbromids.

<i>P</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>l_c</i>	<i>l_a</i>	<i>l</i>	<i>L - l</i>
20.18	0.19	427.5	42.8	0.13	1.62	1.75	- 1.56 (0.564)
40.69	0.44	305.5	82	0.09	3.15	3.24	- 2.80 (1.01)
70.01	1.83	142.5	130.1	0.04	5.0	5.04	- 3.21 (1.15)

Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilbercyanids.

<i>P</i>	<i>L</i>	<i>W</i>	<i>A</i>	<i>l_c</i>	<i>l_a</i>	<i>l</i>	<i>L - l</i>
20.18	3.47	419.2	41.5	3.38	0.80	4.18	- 0.71 (0.177)
40.69	3.58	292.9	80.5	2.42	1.56	3.98	- 0.4 (0.099)
70.01	3.79	140.9	128.7	1.13	2.49	3.62	+ 0.17 (0.044)

In diesen Fällen zeigt sich nur beim Chlorid ein Maximum in den Differenzen der berechneten und gefundenen Löslichkeiten. Beim Bromid findet ein dauerndes Steigen, beim Cyanid ein dauerndes Sinken statt, das bei dem letzten Cyanidversuch sogar zu einer Umkehrung des Vorzeichens führt. Mit Ausnahme dieses einen Wertes ist stets die berechnete Löslichkeit größer als die gefundene.

Wir haben auch für diese Beispiele die inneren Reibungen wie vorher bestimmt, indem wir von der allerdings wenig wahrscheinlichen Voraussetzung ausgingen, daß vielleicht in ähnlicher Weise wie beim Quecksilberjodid in Methylalkoholwasser (siehe S. 146) hier für Bromid und Cyanid das Maximum an das eine Ende gerückt sein könnte.

In der folgenden Tabelle sind die relativen Reibungen (in derselben Weise wie vorher für die Methylalkoholwassergemenge) zusammengestellt.

<i>P</i>	η	η_{HgCl_2}	η_{HgBr_2}	$\eta_{\text{Hg(CN)}_2}$
0	1.000	1.034	1.003	1.059
20.18	1.987	2.062	2.003	2.068
40.69	2.612	2.623	2.652	2.699
70.01	2.218	2.415	2.269	2.371
100	1.210	1.684	1.436	1.399

Die relativen Reibungen aller drei Salzlösungen zeigen im wesentlichen dasselbe Verhalten. Eine einfache Beziehung zwischen

den von uns berechneten Differenzen $L-l$ und der inneren Reibung der Lösungen ist nicht vorhanden.

Löslichkeiten in Äthylacetatwassergemengen.

Äthylacetat und Wasser sind nur in beschränktem Maße mischbar; daher können hier nicht viele Lösungsmittelgemenge hergestellt werden. Dennoch sind die folgenden Versuche nicht ohne Interesse, weil sie zeigen, daß verhältnismäßig geringe Veränderungen in der Zusammensetzung eines Lösungsmittels große Veränderungen des Lösungsvermögens bewirken können. Die Lösungsmittelgemenge sind durch Zusammenbringen abgewogener Flüssigkeitsquanten dargestellt worden.

Die erste Tabelle enthält die Löslichkeiten, die zweite die spez. Gew. (in derselben Weise geschrieben wie bei den entsprechenden vorhergehenden Versuchen).

P	HgCl_2	HgBr_2	HgJ_2	Hg(CN)_2
0	2.67 (0.722)	0.167 (0.060)	—	4.34 (1.095)
4.39 ¹	2.72 (0.738)	0.159 (0.0574)	0.0028 (0.0018)	4.295 (1.083)
96.76 ²	15.34 (4.155)	7.42 (2.669)	0.412 (0.187)	1.056 (0.266)
100	9.75 (2.642)	3.93 (1.413)	0.241 (0.109)	0.714 (0.180)

P	S	$S\text{HgCl}_2$	$S\text{HgBr}_2$	$S\text{HgJ}_2$	$S\text{Hg(CN)}_2$
0	0.99707	1.0565	1.0022	—	1.0810
4.39	—	1.0581	1.0018	0.9973	1.0797
96.76	—	1.2371	1.1159	0.9063	1.9374
100	0.884	1.1126	1.0113	0.9011	0.9097

Alle von uns untersuchten Quecksilbersalzlösungen sind farblos.

¹ Das ist fast estergesättigtes Wasser.

² Das ist fast wassergesättigter Ester.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 12. November 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1906.

Cadmide des Natriums.¹

Von

N. S. KURNAKOW und A. N. KUBNETZOW.²

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Durch frühere Untersuchungen³ ist gezeigt worden, daß das metallische Cadmium mit Natrium mehrere bestimmte Verbindungen bildet, die in ihren Eigenschaften an die analogen Quecksilberderivate erinnern.

Die charakteristischen Verbindungen NaCd_2 , NaHg_2 , KHg_2 , zu denen Maxima der Schmelztemperaturen in den entsprechenden binären Systemen gehören, einem und demselben chemischen Typus

RM_2 , wo $\text{R} = \text{Na, K}$; $\text{M} = \text{Hg, Cd}$ ist.

Die vorliegende Arbeit weist nach, daß diese Übereinstimmung der Typen auch bei anderen Verbindungen des Cadmiums mit Natrium beobachtet werden kann. Hier zeigt sich ganz deutlich die nahe Analogie im Verhalten des Cadmiums und Quecksilbers als Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems.

Wir benutzten für unsere Untersuchung die Schmelzmethode und das Studium der Mikrostruktur.

1. Das Schmelzdiagramm.

Zur Herstellung der Schmelzen wurden zu einer bestimmten, in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht geschmolzenen Menge Natrium abgewogene Portionen Kadmium hinzugefügt; das

¹ Vorgetragen in der chemischen Abteilung der Russ. phys.-chem. Ges. in der Sitzung vom 2. Febr. 1906.

² Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM-Hamburg.

³ N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 439.

erhaltene Gemisch wurde darauf bis zum vollständigen Verschwinden fester Teile erhitzt. Besondere Schwierigkeiten boten die Beobachtungen bei Temperaturen oberhalb $360 - 380^{\circ}$, wo das Paraffin ins Sieden gerät und anfängt, schnell zu verdampfen. Hierbei ist merkliche Oxydation des Natriums und Verringerung des Gehaltes an diesem Metall in der Schmelze zu beobachten. Zum Korrigieren der Resultate der Synthese wurde vor der Bestimmung der Schmelztemperatur aus der geschmolzenen Masse mit einem eisernen Löffel eine Probe zur Analyse genommen und unter einer Schicht Vaseline erkalten gelassen. Nach dem Abwaschen mit Benzin wurde in einer abgewogenen Menge der gewonnenen Probe Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt und Natrium als Sulfat bestimmt. In einigen Fällen wurde zur Kontrolle der analytischen Resultate auch die Bestimmung des Cadmiumgehaltes durch elektrolytische Abscheidung dieses Metalles bei Gegenwart von Cyankalium durchgeführt.

Zum Messen der Schmelztemperaturen dienten mit Kohlensäure gefüllte Quecksilberthermometer. Zur Ermittlung der für die Abkühlung anzubringenden Korrektur der erhaltenen Daten wurde der folgende empirische Weg eingeschlagen: unter möglichster Beibehaltung aller Bedingungen der Bestimmung (es wurde in denselben Tiegeeln gearbeitet, das Thermometer in derselben Weise in die Metallmasse eingetaucht usw.) wurden die Erstarrungstemperaturen reiner Metalle (Zinn, Cadmium, Blei und Zink) gemessen. Die Differenz zwischen den wahren Schmelztemperaturen der genannten Vergleichssubstanzen und den entsprechenden beobachteten Größen wurde auf Millimeterpapier als Funktion der abgelesenen Temperatur aufgetragen. Die auf diese Weise entworfene Kurve erlaubte die gesuchte Korrektur für alle Temperaturen zwischen 231.5° und 419° (Schmelztemperaturen von Sn bzw. Zn) zu finden.

Später wurden, als in dem neuen chemischen Laboratorium des Berginstitutes das thermoelektrische Registrierpyrometer¹ aufgestellt worden war, mittels dieses Apparates für einige besonders charakteristische Schmelzen die Abkühlungskurven studiert und die Lage einzelner wichtiger Punkte im Schmelzdiagramm nachgeprüft.

Durch Einschaltung eines Widerstandes in den Stromkreis des Thermoelementes waren die Ablenkungen des Lichtpunktes

¹ N. S. KUENAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

des Galvanometers so reguliert, daß 1 mm der Skala 2.20—1.98° in dem Temperaturintervall 100—420° entsprach. Die Messungen wurden ohne Kompensation ausgeführt, wobei die sogenannte kalte Lötstelle des Thermoelementes konstant auf der Siedetemperatur des Wassers gehalten wurde. Zum Graduieren des Apparates wurden die folgenden konstanten Punkte genommen:

Siedepunkt des Wassers	100°
Schmelzpunkt des Zinns	231.5°
„ „ Bleis	327.0°
„ „ Zinks	419.0°

Die Abkühlungskurven der genannten (von Kahlbaum in Berlin bezogenen) Metalle wurden auf den Photogrammen gleichzeitig mit den Kurven der untersuchten Schmelzen eingetragen.

Die bei den thermometrischen und den pyrometrischen Beobachtungen erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. In der ersten Kolumne derselben sind die Nummern der Schmelzen angegeben, in der zweiten und dritten die Atomprocente Natrium und Cadmium, in der vierten und fünften die entsprechenden Temperaturen des Kristallisationsbeginnes und der eutektischen Haltepunkte.

Tabelle 1.
Schmelzen des Natriums mit Cadmium.

Nr.	Atomprocente		Kristallisations- temperaturen		Bemerkungen
	Na	Cd	Beginn	Eutekt. Punkte	
1	100.00	—	97.5°	—	
2	99.29	0.74	95.4	—	Eutektischer Punkt A_1
3	98.26	1.74	114	95°	Reguläre Oktaeder
4	95.88	4.17	180	95	
5	91.88	8.12	242	95	
6	65.92	34.08	321	95	
7	51.40	48.60	343	95	
8	48.71	51.29	350.5	95	
9	44.84	55.16	358	95	
10	44.25	55.75	366	95	
11	41.21	58.79	374	95	
12	37.98	62.02	379	95	
13	35.67	64.33	383.0	95	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprozent		Kristallisations- temperaturen		Bemerkungen
	Na	Cd	Beginn	Eutekt. Punkte	
14	33.21	69.79	384.0	—	Dystektischer Punkt $M_1 \cdot \text{NaCd}$, enthält 33.33 Atomproz. Na
15	29.75	70.25	382.0	351°	Reguläre Oktaeder
16	27.94	72.06	379.0	351	
17	26.69	73.31	374	351	
18	23.90	76.10	365	351	
19	22.79	77.21	362	351	
20	20.82	79.18	353.5	351	
21	19.21	80.79	351.0	—	Eutektischer Punkt B
22	18.21	81.79	356.0	351	Kubische Kristalle
23	17.29	82.91	358.4	351	
24	16.95	83.05	359.0	—	
25	16.01	83.99	362.5	—	
26	15.86	84.64	362.8	—	
27	14.73	85.27	363.0	—	
28	14.53	85.47	363.5	—	
29	14.25	85.75	363.5	—	Dystektischer Punkt $M_2 \cdot \text{NaCd}$, enthält 14.29 Atomproz. Na
30	13.63	86.37	362.2	290	Kubische Kristalle
31	13.32	86.68	362.8	291	
32	13.19	86.81	361.5	291	
33	12.89	87.61	360.0	291	
34	12.10	87.90	357	291	
35	11.99	88.01	356	291	
36	11.39	88.61	351	291	
37	11.03	88.97	350.5	291	
38	10.68	89.32	348	291	
39	10.44	89.56	346.5	291	
40	10.09	89.91	343	291	
41	9.77	90.23	341	291	
42	9.43	90.57	339	291	
43	8.86	91.14	334	291	
44	8.43	91.57	327	291	
45	8.03	91.97	325	291	
46	7.84	92.16	319	291	
47	7.60	92.40	316.5	291	
48	7.31	92.69	313.5	291	
49	6.96	93.04	308.5	291	
50	6.79	93.21	304.5	291	
51	6.11	93.89	297.5	291	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprocente		Kristallisations- temperaturen		Bemerkungen
	Na	Cd	Beginn	Eutekt. Punkte	
52	5.50	94.50	291°	—	Eutektischer Punkt <i>C</i>
53	4.69	95.31	301.5	291°	
54	3.50	96.50	307.5	291	
55	2.20	97.80	313	291	
56	1.17	98.83	318.5	291	
57	0.00	100.00	321	291	

Die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Temperatur sind graphisch auf Fig. 1 wiedergegeben, wo auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Schmelzen, ausgedrückt in Atomprozenten, auf der Ordinatenachse die Kristallisationstemperaturen aufgetragen sind. Wie ersichtlich, wird das Schmelzdiagramm durch eine Kurve $AA_1M_1BM_2CD$ dargestellt, die aus vier Zweigen, AA_1 , AM_1B , BM_2C und CD besteht; den letzteren entsprechen die folgenden besonderen Punkte des Diagrammes:

	Temp. in °	Atomprozent Na	Atomares Verhältnis Na : Cd
Eutektischer Punkt A_1	95.4	99.26	134.13 : 1
Dystektischer „ M_1	384.0	33.21	1 : 2.01
Eutektischer „ B	351.0	19.21	1 : 4.21
Dystektischer „ M_2	363.5	14.25	1 : 6.02
Eutektischer „ C	291.0	5.50	1 : 17.18

Die beiden äußeren Zweige AA_1 und CD entsprechen der Abscheidung von Kristallen Natrium und Cadmium. Der erste Abschnitt (AA_1) ist nach den Untersuchungen von TAMMANN¹ und HEYCOCK und NEVILLE² über die Erstarrung verdünnter Lösungen von Cadmium in Natrium konstruiert worden.

Aus der Lage der Temperaturmaxima M_1 und M_2 muß man auf die Existenz zweier bestimmter Verbindungen $NaCd_2$ und $NaCd_6$ schließen, die ohne Zersetzung bei 384.0° bzw. 363.5° schmelzen. Diesen Substanzen entsprechen die Zweige A_1M_1B und BM_2C des

¹ TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1879), 445.

² HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 55, 678.

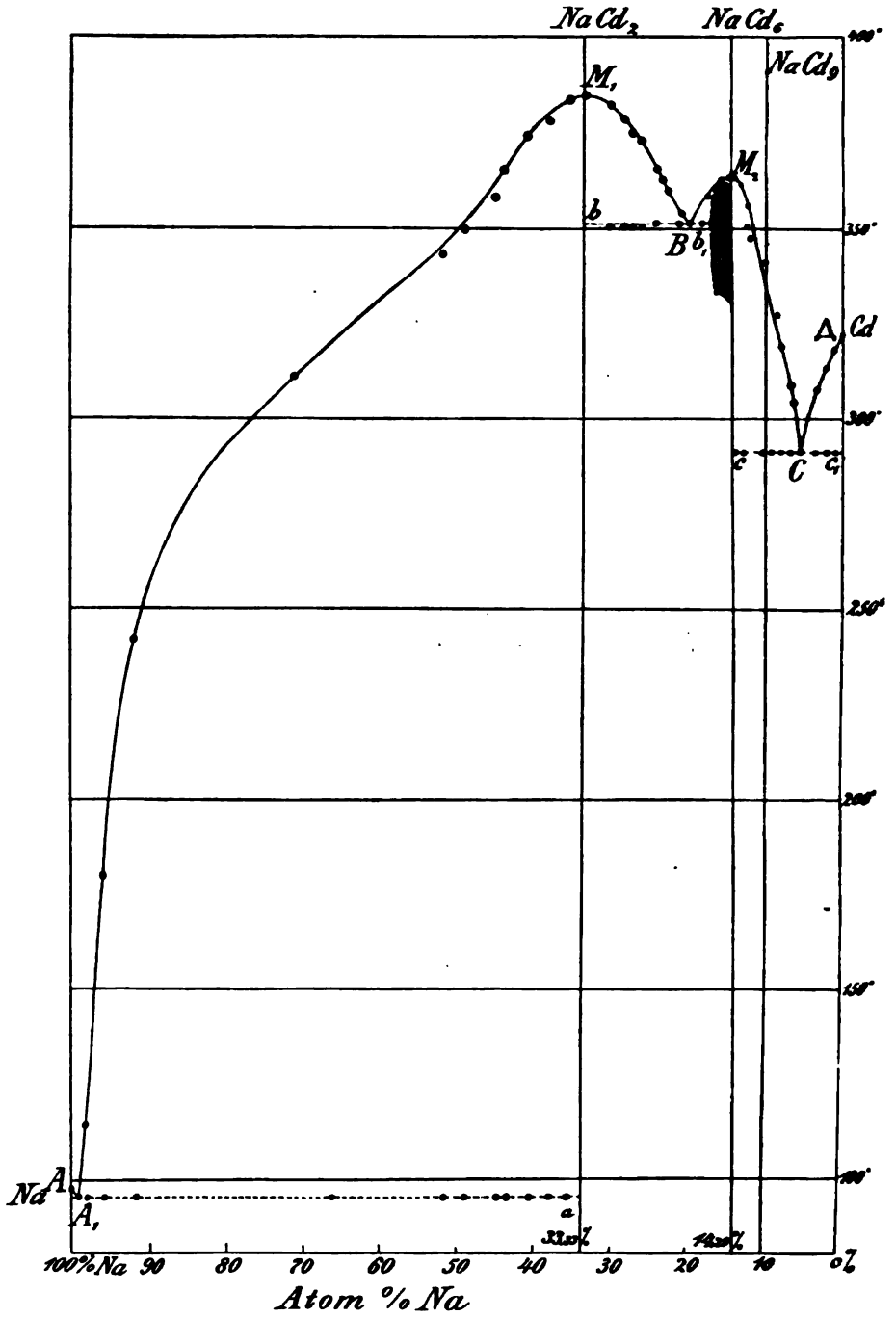


Fig. 1.

Diagrammes. Nach der früher¹ dargelegten Nomenklatur bestimmter intermetallischer Verbindungen (Metallide) muß der erste Körper die Bezeichnung Natriumdicadmide, der zweite Natriumhexacadmide erhalten.

Natriumdicadmide (NaCd_2). Diese Substanz kann in Form vollkommen ausgebildeter oktaedrischer Kristalle erhalten werden. Zu diesem Zweck werden langsam abgekühlte Schmelzen mit einem Gehalt von 60—70 Atomprozent Na mit Alkohol behandelt, der das überschüssige Natrium herauslöst, auf die Verbindung NaCd_2 , aber nicht einwirkt. Die Kristalle der letzteren reagieren langsam mit Wasser und halten sich ziemlich lange in verschlossenen Gefäßen, einige Zeit sogar ohne Veränderung des Glanzes ihrer Flächen.

P. P. SZUSCHTSCHINSKI hatte die große Liebenswürdigkeit, im mineralogischen Institut der Universität St. Petersburg die kristallographische Untersuchung des Natriumdicadmides auszuführen, und teilte uns die folgenden Daten² mit:

„Im frischbereiteten Zustande besteht die Verbindung NaCd_2 aus kleinen (einige Millimeter großen) Kristallindividuen: Stäbchen und Nadelchen von zinnweißer Farbe, die jedoch nach einigen Tagen in stahlgrau übergeht. Strich metallischgrau. Die Härte war wegen der Kleinheit der Individuen schwer zu bestimmen. Zwischen den Stäbchen und Nadelchen dieses Cadmides kann man kleine (gewöhnlich nicht mehr als 1 mm große) gut ausgebildete Kristalle der oktaedrischen Form beobachten. Die Messungen wurden an einem solche glänzende Flächen, aber mäßige Reflexion aufweisendem Exemplar ausgeführt und zeigten, daß der Kristall Kombinationen des Oktaeders und rhombischen Dodekaeders mit dem Winkel $(111:101) = 35^\circ 13'$ (Mittel aus drei Messungen) darstellt. Versuche, noch andere Kristalle zu messen, schlugen fehl, da die Flächen nicht reflektierten. Die Stäbchen und Nadelchen der vorliegenden Substanz besitzen zuweilen eine gut ausgebildete Rille in der Längsrichtung; diese Rille konnte ausgemessen werden und ließ einen Winkel von $70\frac{1}{2}^\circ$ erkennen. Die prismatischen Stäbchen scheinen also nichts anderes zu sein als langgezogene Oktaeder. Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden.“

Das spezifische Gewicht der Kristalle NaCd_2 wurde von uns zu 5.669 bei $20^\circ/4^\circ$ bestimmt.

¹ N. KURNAKOW u. N. STEPANOW, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 37 (1905), 668; *Z. anorg. Chem.* 46 (1906), 179.

² P. SZUSCHTSCHINSKI, *Zeitschr. f. Kristall.* 38 (1903), 265.

Die von dem Registrierapparat für Schmelzen von 99.26 bis 33.33 Atomprozent Na aufgezeichneten Abkühlungskurven haben je zwei Haltepunkte: Der eine — veränderliche — bezeichnet den Beginn der Kristallisation der Verbindung NaCd_2 ; der zweite Haltepunkt, der bei der konstanten Temperatur 95° liegt, stimmt mit dem eutektischen Punkt A_1 überein. Auf dem Teilstück A_1M_1 beobachtet man bei etwa 50 Atomprozent Na eine Krümmung; die Abkühlungskurven geben keinerlei Anhalt für Übergangspunkte, die auf die Existenz von NaCd oder anderen Verbindungen außer NaCd schließen ließen.

Die horizontalen eutektischen Linien A_1a und bB gehen bis zu der Ordinate aM_1 , die durch das Atomverhältnis $\text{Na} : \text{Cd} = 1 : 2$ bestimmt ist. Hierbei nimmt mit der Annäherung an die bezeichnete Konzentration die Kristallisationsdauer bei den eutektischen Haltepunkten beständig ab. Diese Tatsachen zeigen deutlich, daß die dem Zweige A_1M_1B entsprechende feste Phase keine festen Lösungen bestimmter Konzentration bildet, sondern eine durch die Formel CaCd_2 gegebene konstante Zusammensetzung besitzt.

Natriumhexacadmide NaCd_6 : Der Zweig BM_2C (19.21—7.10 Atomprozent Na) ist durch die Ausscheidung kubischer Kristalle charakterisiert, denen man die Zusammensetzung des Natriumhexacadmides NaCd_6 beilegen muß. Zu diesem Schluß führen die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Daten.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der flüssigen Phase im Punkte M_2 , der der maximalen Schmelztemperatur auf dem Zweige BM_2C entspricht, gibt ziemlich nahe das Atomverhältnis $\text{Na} : \text{Cd} = 1 : 6$. Zur Erzielung zuverlässigerer Resultate wurden die Beobachtungen auf dem genannten Zweige einige Male wiederholt, sowohl thermometrisch als auch mit Hilfe des Registrierpyrometers; der Natriumgehalt wurde hierbei durch Analyse ermittelt.

Es ist zu bemerken, daß die Neigung des Hexacadmides zu starker Überkaltung beim Festwerden die Temperaturbeobachtungen erschwert. Einimpfen fester Kristalle und energisches Rühren konnten nicht immer vollständig diese unerwünschten Überkaltungserscheinungen beseitigen.

Die Erniedrigung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung stellt sich auf Zweig M_2B (14.29—19.21 Atomprozent Na) weit abgestufter dar als für Schmelzen mit weniger als 14.29 Atomprozent Na. Ein derartiger Unterschied steht im Zusammenhang mit der Bildung fester Lösungen (Mischkristalle), die

sich aus den Schmelzen mit 14.29 — 17.0 Atomprozent Na ausscheiden. Die Abkühlungskurven für diese Konzentrationen haben keinen zweiten Haltepunkt bei der Temperatur des eutektischen Punktes *B*. Durch letzteren hindurchgehend erreicht die Horizontalinie *Bb*₁ nicht die Ordinate *M*₂*c*, sondern endet im Punkte *b*₁ bei ungefähr 17.0 Atomprozent Na.

Die Kleinheit des Kristallisationsintervalles, d. h. der Differenz zwischen den Temperaturen des Kristallisationsbeginnes und -endes beweist, daß bei 14.29—16.5 Atomprozent Na die Zusammensetzungen der sich ausscheidenden festen Lösungen mit den Konzentrationen der entsprechenden flüssigen Phasen nahe übereinstimmen. Infolgedessen erstarren Schmelzen mit dem Atomverhältnis Cd:Na = 5—6 wie einheitliche Substanzen. Sobald aber das Verhältnis Cd:Na größer als 6 wird, läßt sich auf den Abkühlungskurven scharf ein Haltepunkt bei 291° beobachten, der dem eutektischen Punkt *C* (Linie *cCc*₁) angehört. Unter diesen Bedingungen erscheint die Zusammensetzung der festen Phase schon konstant und entspricht der definierten Verbindung NaCd₆.

Sehr bemerkenswert ist, daß ähnliche Verhältnisse auch bei der Schmelzkurve des Cäsiumhexamercurides CsHg₆¹ beobachtet werden, das zu demselben Typus



gehört wie das beschriebene Natriumcadmid NaCd₆. Die Verbindung CsHg₆ schmilzt auch ohne Zersetzung und bildet bei der Kristallisation aus Schmelzen mit 17.4—14.3 Atomprozent Cs (Hg:Cs = 4.7—6.0:1) feste Lösungen, die durch das Fehlen eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven charakterisiert sind. Ähnlich NaCd₆ ist das Hexacadmid NaCd₆ eine sehr stabile Verbindung, deren Schmelztemperatur (363.5°) höher liegt als die entsprechende GröÙe für Cadmium, die schwerer schmelzbare Komponente des untersuchten binären Systems.

2. Mikrostruktur.

Die verhältnismäßige Beständigkeit des Di- und Hexacadmides an der Luft und ihre Fähigkeit, nur langsam mit Wasser zu reagieren, ermöglichen es, aus Schmelzen mit einem Gehalt von 66.7—100

¹ N. KURNAKOW und G. ŻUKOWSKI, Über die Mercuride des Cäsiums und Rubidiums. *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37 (1905), 998.

Atomprozent Cd genügend brauchbare Schiffe herzustellen, um sie einer mikrographischen Prüfung zu unterwerfen. Die Daten dieser Methode finden sich in vollkommener Übereinstimmung mit den Resultaten der thermischen Untersuchung.

Fig. 1—4 der Tafel VII stellen die Mikrostruktur von Schmelzen dar, die zu dem Zweige $M_1 B$ des Schmelzdiagrammes (83.33—19.21 Atomprozent Na) gehören. Bei sehr vorsichtiger Behandlung des Präparates mit Wasser, das mit Salpeter- oder Essigsäure angesäuert ist, wird zuerst das Dicadmium angeätzt und färbt sich dunkel, während die zweite Strukturkomponente, das Hexacadmium NaCd_6 , sich verhältnismäßig wenig verändert und weiß bleibt.

In Fig. 1 (Tafel VII) ist die Schmelze mit 29 Atomprozent Na dargestellt; die dunklen NaCd_6 -Kristalle nehmen den weitaus größten Teil des Schliffes ein und sind von dem blättrigen, aus einem Gemisch von NaCd_2 und NaCd_6 zusammengesetzten Eutektikum umgeben. Die Mikrogramme Nr. 2 und 3 (22 Atomprozent Na) zeigen die charakteristischen Oktaederformen, die der Verbindung NaCd_6 eigen sind. Die Menge der letzteren ist hier merklich geringer als in Nr. 1; andererseits erscheint der vom Eutektikum eingenommene Raum entsprechend vergrößert.

Die Schiffe mit 14.29—16.5 Atomprozent Na-Gehalt stellen eine dichte Kristallisation dar ohne Andeutung für die Gegenwart eutektischer Masse an den Berührungsstellen der einzelnen Kristalle. Als Musterbeispiel kann Photogramm Nr. 4, Tafel VII, dienen, das einen mit schwacher Salpetersäure angeätzten Schliff mit 16.2 Atomprozent Na darstellt. Ähnliche Struktur besitzen auch die festen Lösungen.

Für die Schmelzen mit 14.29—8.0 Atomprozent Na beobachtet man eine andere Struktur. Die entsprechenden Mikrogramme sind in Fig. 5—6. Tafel VII und Fig. 7—8, Tafel VIII wiedergegeben. Die Präparate waren so dargestellt, daß nach dem Anätzen mit einem Gemisch von verdünnter Essigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd die Schiffe vorsichtig auf sämisch Leder gerieben wurden. Beim Ätzen färben sich gewöhnlich beide Strukturelemente, aber nicht immer gleichmäßig. Die härteren und leichter polierbaren kubischen NaCd_6 -Kristalle werden beim Reiben weiß und glänzend, während das eutektische Gemisch von Cadmium und der Verbindung NaCd_6 dunkel bleibt. Die Menge des Eutektikums wächst allmählich nach Maßgabe der Vergrößerung des Natriumgehaltes, wie aus dem Ver-

gleich der Photogramme 5, 6, 7 und 8 (Tafel VII und VIII) ersichtlich ist.

Fig. 5 entspricht einer 14 Atomproz. Na enthaltenden Schmelze, d. h. 0.29 Atomprozent Na weniger als der Verbindung NaCd_9 zukäme; unbedeutende Äderchen des dunklen Eutektikums sind in den zu den äußeren Flächen der kubischen Kristalle parallelen Richtungen verstreut vorhanden. Die Struktur der letzteren und ihre Kristallformen sind noch deutlicher auf Figg. 6 und 7 zu erkennen.

Die Mikrogramme 8 und 9 (Tafel VIII) stellen die Struktur des Schliffes und das äußere Aussehen der Oberfläche einer Legierung mit 8.5 Atomprozent Na dar. Die Kristalle NaCd_9 bestehen hauptsächlich aus von eutektischer Masse eingeschlossenen Würfeln, aber zwischen ihnen stößt man auch auf prismatische Bildungen mit hexagonalem Querschnitt.

Mit der Vergrößerung des Cadmiumgehaltes wächst die Menge der prismatischen Kristalle, und bei 7—8 Atomprozent Na bilden sie die Hauptmasse der erstarrten Schmelze.

In Analogie mit der Zusammensetzung des Kalium-¹ und Rubidiummerkurides muß man dieser Substanz die Formel NaCd_n geben, wo $n = 9$ oder 10 ist (Natriumennea- oder dekadecamid); augenblicklich besitzen wir zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch keine bestimmten Daten.

Dem bezeichneten Cadmide muß nun ein besonderer Zweig des Schmelzdiagrammes entsprechen, aber der betreffende Übergangspunkt (zwischen 8 und 10 Atomproz. Na) ist auf den Abkühlungskurven nicht mit genügender Deutlichkeit ausgeprägt. In Fig. 10 (Tafel VIII) sind die Kristalle der letzteren Verbindung sichtbar, die sich ihrem Aussehen nach von den kubischen Gebilden des Hexacadmides deutlich unterscheiden. Auch dieser Schliff ist so hergestellt worden, wie für die Figg. 5—8 auseinandergesetzt wurde. Die dunklen Teile stellen das stark angeätzte Eutektikum dar, dessen schichtförmige, blättrige Struktur bei sehr vorsichtiger Einwirkung

¹ N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 942; *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 489. — N. KURNAKOW und G. ŻUKOWSKI, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37 (1905), 998. Als ein sehr nahes Analogon dieses Cadmides erscheint auch die von F. BEILSTEIN und RIETH erhaltene Zinkverbindung des Natriums, deren Zusammensetzung (MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* 48, 199) durch die Formel NaZn_n gegeben ist, wo $n = 11$ oder 12.

von mit wenig Wasserstoffsuperoxyd versetztem Wasser auf das Präparat beobachtet werden kann.

Das auf diese Weise erhaltene Photogramm ist in Fig. 11, Tafel VIII, wiedergegeben; es entspricht einer Legierung mit 5.3 Atomprozent Na, die in ihrer Zusammensetzung dem eutektischen Punkt C (5.5 Atomprozent Na) sehr nahe steht. Die eutektische Masse besteht aus sehr dünnen, abwechselnden Schichten von Cadmium und der Verbindung NaCd_n ($n = 9$ oder 10), die baumähnliche Anhäufungen bilden. Ihrem Aussehen nach erinnern sie an die Struktur des Eutektikums des metallischen Magnesiums in seinen Legierungen mit Zinn.¹

Zweig CD entspricht der Ausscheidung von Cadmium, dessen charakteristische Kristallisation in sechsstrahligen, dem hexagonalen System angehörenden Sternen in Fig. 12, Tafel VIII (4.8 Atomprozent Na) sichtbar ist.

Die Existenz und die Eigenschaften der Verbindungen NaCd_9 und NaCd_{10} können als anschaulicher Beweis für die Gemeinschaftlichkeit der chemischen Typen gelten, die die Cadmide und Mercuride der Alkalimetalle aufweisen. Trotz des Ungewöhnlichen der Formeln haben wir bei den Metallderivaten dieselbe Wiederkehr bestimmter Typen, wie sie anderen, genauer studierten Klassen chemischer Verbindungen eigentümlich ist.

Andererseits erscheint die Fähigkeit des von uns erhaltenen Natriumhexacadmides, mit einem Überschuss der einen der Komponenten (Natrium) feste Lösungen zu geben, als eine Eigenschaft, die freilich bei Verbindungen der Metalle untereinander ziemlich häufig beobachtet wird. Derartige feste Lösungen größerer oder geringerer Konzentration werden bei KHg_2 , NaTl , CsHg_6 , NiSb , Ni_3Sb ,² Fe_3Sb_2 ,³ Fe_2Si ⁴ und anderen Substanzen beobachtet, die alle unzweifelhaft zu bestimmten chemischen Verbindungen gehören. Ausserdem bildet eine ganze Reihe von Körpern wie SbCu_3 ,⁵ AgMg .⁶

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37 (1905), 668; Z. anorg. Chem. 46 (1905), 177.

² N. KURNAKOW und N. PODKOPAJEW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, Sitzgsb. vom 1. Dez. 1905. — K. LOSSEW, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 58.

³ N. KURNAKOW und N. KONSTANTINOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, Sitzgsb. vom 2. März 1906.

⁴ GUERTLER und TAMMANN, Z. anorg. Chem. 47 (1905), 163.

⁵ A. BAIKOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. Bull. de la Société Encouragement 1903, 658.

⁶ S. ŽEMČUŽNYJ, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 (1906), 17.

AuZn ,¹ Ni_3Si ² feste Lösungen (Mischkristalle) mit beiden Komponenten.

Die Veränderlichkeit der Konzentration der festen Phase bei den genannten Substanzen bietet eine experimentelle Stütze für die von BERTHOLLET³ aufgestellte Vermutung, daß die Zusammensetzung chemischer Verbindungen veränderlich ist.

¹ VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 319.

² GUETLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 49 (1905), 93.

³ BERTHOLLET, *Essai de etatique chimique* I, p. 373.

St. Petersburg, Berg-Institut. Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1906.

Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.

Von

N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCŽUŽNYJ.¹

Mit 4 Figuren im Text.

Bei der Ausscheidung aus Lösungen von gewöhnlicher Temperatur kristallisieren die Salze des Kaliums und Natriums getrennt und geben miteinander keine isomorphen Gemische.

So zeigten z. B. die Untersuchungen KRICKMEYERS², daß die aus gemischten wäßrigen NaCl- und KCl-Lösungen innerhalb der Temperaturgrenzen 15—95° ausgeschiedenen Chlornatriumkristalle vollständig rein sind; das unter denselben Bedingungen kristallisierte Chlorkalium enthält eine ganz unbedeutende Menge des Natriumsalzes, die man nur mit Hilfe der Spektralanalyse bestimmen kann. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei anderen Salzen des Kaliums und Natriums beobachtet (KNO₃ und NaNO₃, KBr und NaBr, Kalium- und Natriumalaun und -feldspat).

Auf Grund dieses Befundes wurde angenommen, daß die Verbindungen des K (und auch Rb und Cs) als nicht isomorph mit den entsprechenden Natriumderivaten zu betrachten seien, trotz der nahe übereinstimmenden chemischen Zusammensetzung und Kristallformen.³

Indessen zeigen die Beobachtungen OSTWALDS⁴ und N. N. BEKETOFFS,⁵ daß der Vorgang des Zusammenschmelzens die Lösungswärme eines KCl-NaCl-Gemisches beträchtlich verändert. Für ein

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM-Hamburg.

² KRICKMEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 53.

³ Die NaCl-Kristalle (Steinsalz) werden der holoedrischen Form des regulären Systems zugerechnet, die des K (Sylvin) der hemiedrischen Form desselben Systems.

⁴ OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* 25 (1882), 8.

⁵ Sammelband „Zum Andenken an die 50 jährige Lehrtätigkeit N. N. BEKETOFFS, S. 135; *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 855.

mechanisches Gemisch je eines g-Mol. KCl und NaCl beträgt die Lösungswärme in 100 g-Mol. Wasser —5700 Kalorien; nach dem Zusammenschmelzen derselben Salze steigt die genannte GröÙe auf —5020 Kal. und sogar auf —3620 Kal. Starke Zerkleinerung, andauernde Aufbewahrung der Schmelze bei gewöhnlicher Temperatur oder Erhitzen auf 150—190° verkleinern stufenweise die Differenz in den Lösungswärmen und nähern das System dem Zustand eines mechanischen Gemisches (N. N. BECKSTOFF).

Andererseits erhielt LE CHATELIER¹ für K_2SO_4 -, Na_2SO_4 -, sowie K_2CO_3 -, Na_2CO_3 -Gemische stetige Schmelzkurven. Alle diese Daten führen zu dem Schlusse, daß bei hohen Temperaturen die Salze des Kaliums und Natriums sich aus der geschmolzenen Masse nicht in reinem Zustande abscheiden.

Die Untersuchung von Gemischen der Haloidverbindungen des Kaliums und Natriums:

NaCl und KCl
NaBr „ KBr
NaJ „ KJ
NaFl „ KFl

mittels des Registrierpyrometers² gibt Abkühlungskurven, wie sie für feste Lösungen charakteristisch sind. Hierbei zeigte sich, daß die ersten drei der genannten Systeme feste Lösungen oder isomorphe Gemische in allen Verhältnissen bilden.

1. Schmelzen des NaCl mit KCl.

Die Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der Temperatur der beginnenden Kristallisation der geschmolzenen KCl—NaCl-Gemische wurde zuerst von LE CHATELIER³ und darauf von RUFF und PLATO⁴ untersucht. Der erstere Autor erhielt ein aus zwei Linien bestehendes Schmelzdiagramm, die sich in einem eutektischen Punkte bei 50 Mol-% NaCl (640°) schnitten. RUFF und PLATO entwarfen dasselbe Diagramm in Gestalt einer einzigen zusammenhängenden Kurve mit einem Minimum der Schmelztemperatur bei 675°, ohne

¹ LE CHATELIER, *Compt. rend.* 113 (1894), 350.

² N. S. KUERNAKOW, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 84.

³ LE CHATELIER, *Compt. rend.* 113 (1894), 350.

⁴ RUFF und PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2357.

zu entscheiden, ob hier eine ununterbrochene isomorphe Mischungsreihe oder ein Schnittpunkt zweier getrennter Kurven unter einem stumpfen Winkel vorliegt. In seinem Buch über heterogene Gleichgewichte leitet ROOZEBOOM¹ für die Schmelzen des KCl mit NaCl das Diagramm LE CHATELIERES ab; indem er in Betracht zieht, daß die KCl-Kurve in dem System KCl—NaCl höher liegt als für das Paar KCl—KJ, kommt er zu dem Schluss, daß bei KCl die Bildung von Mischkristallen mit NaCl (mit einer Lücke in der Mischungsreihe) wohl möglich sei.

Zu unseren Versuchen wurden Salze verwendet, die vorher bis zum Zusammensintern oder Schmelzen erhitzt worden waren. Das Gemisch wurde in einen Platintiegel von 60 ccm Rauminhalt getan, der in einen geräumigen Porzellantiegel gesetzt wurde. Der Zwischenraum zwischen beiden wurde zur Verlangsamung der Abkühlung mit einer Schicht von gebranntem Magnesit ausgefüllt. Zum Erhitzen diente ein FLETSCHERScher Gasofen mit einer Seitenöffnung für den Brenner. Der obere Teil des Ofens war mit einem runden Schamottedeckel verschlossen, durch dessen Öffnung das Thermoelement ging. Der Draht des letzteren tauchte ohne jede weitere Umhüllung in die geschmolzene Substanz.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen und langsamen Erniedrigung der Temperatur beim Abkühlen mußte der Ofen vor dem Versuch gut durchgeheizt sein, ohne den in ihm befindlichen Tiegel stark zu überhitzen. Sonst kann Verflüchtigung der Salze stattfinden. Deswegen wurde die Flamme des Brenners nicht direkt auf den Tiegel selbst gerichtet, sondern auf den ringförmigen Zwischenraum zwischen den Wänden des Ofens und des Tiegels, wobei die Verbrennungsprodukte eine kreisförmige Bewegung erhalten.

Nach dem Schmelzen wurde der Brenner beiseite gestellt und die Seitenöffnung des Ofens mit einem Asbestpropfen verschlossen. Auf den Deckel oben wurde eine mit einem Ausschnitt für die Drähte des Thermoelementes versehene Asbestplatte gelegt. Unter diesen Bedingungen sank die Temperatur im Innern des Ofens von 1000—900° auf 150° im Verlaufe von 1—1½ Stunden. Um regelmäßige Diagramme zu erhalten, mußte die Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dt}{dx}$ (t = Temperatur, x = Zeit) entsprechend der Natur der untersuchten Substanz gewählt werden. Bei den Haloidsalzen des

¹ BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, 2. Heft, S. 238.

Kaliums und Natriums mußte diese Größe weit kleiner genommen werden als für Abkühlungsversuche mit Metallen. Die Beobachtungen zeigten, daß im Temperaturbereich $790 - 850^{\circ}$ $\frac{dt}{dx}$ kleiner als 0.3 sein mußte (in Graden pro Sekunde ausgedrückt). Unter diesen Bedingungen beträgt die Neigung der geraden Linie, die auf dem Photogramm das Intervall der Erstarrungstemperaturen des Chlorkaliums und Chlornatriums bestimmt, $0.012 - 0.015^{\circ}$ pro Sekunde.

Bei der Graduierung des Thermoelementes wurden als konstante Punkte die

Schmelztemperaturen des Silbers (962°), des Antimons (631°) und des Zinks (419°) genommen. Die erste Beobachtungsreihe wurde mittels der Kompensationsmethode ausgeführt,

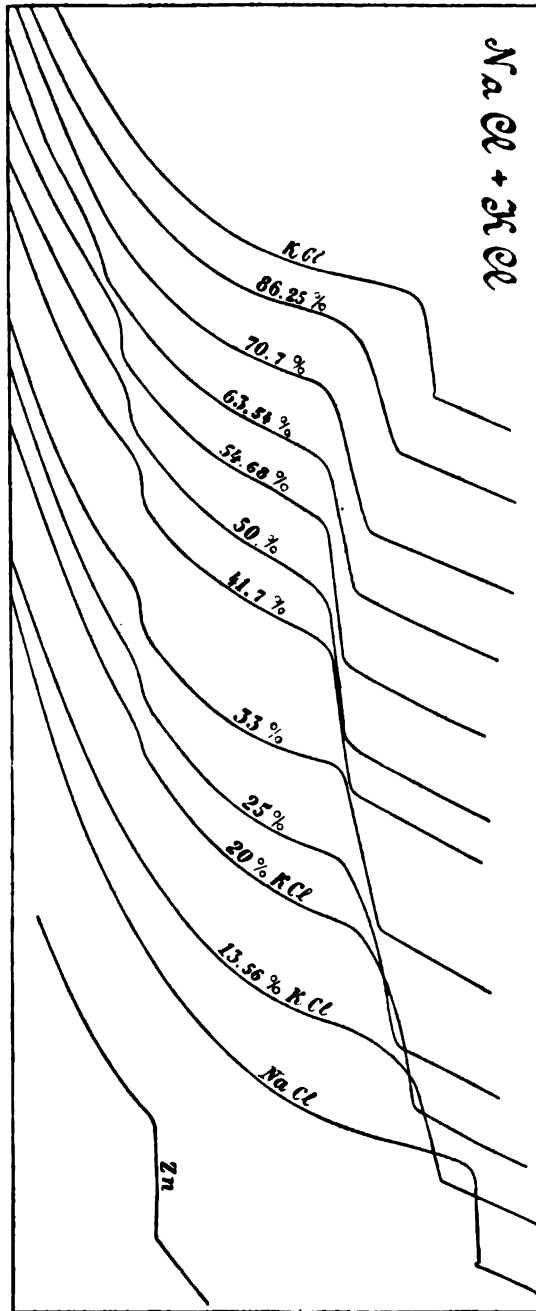


Fig. 1.

wobei die Verschiebung des Lichtpunktes auf dem Bromsilberpapier des Galvanometers um 1 mm 1.18° entsprach; in der Folge wurde jedoch, um die Möglichkeit zu haben, die Abkühlungskurven auch für bedeutende Temperaturintervalle aufzunehmen, die Empfindlichkeit des Galvanometers durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes (400 Ohm) herabgesetzt, so daß jetzt 1 mm des Diagrammes gleich 4.689° war. Wie die Erfahrung lehrte, wird dadurch die Genauigkeit der Aufzeichnung nicht beeinträchtigt. Die Registriertrommel mit dem Bromsilberpapier machte eine Umdrehung innerhalb einer Stunde, zuweilen aber stieg die Dauer einer Umdrehung auch bis auf 2 Stunden.

Einige typische, auf diese Weise erhaltene Abkühlungskurven sind auf Fig. 1 wiedergegeben. Eine charakteristische Eigentümlichkeit derselben ist das Fehlen eutektischer Haltepunkte; das Ende der Kristallisation drückt sich hier durch einen mehr oder weniger scharfen Knick in der Kurve aus. Nach dem Festwerden der letzten Teile der flüssigen Masse wächst die Abkühlungsgeschwindigkeit des Systems, die durch die Größe des Differentials

$\frac{dt}{dx}$ (t = Temperatur, x = Zeit) gegeben ist, schnell. Ein solches Aussehen der Abkühlungskurven weist auf eine stetige Änderung in der Zusammensetzung der festen Phase bei dem Kristallisationsprozeß hin, wie sie festen Lösungen oder isomorphen Gemischen eigentümlich ist. In dem Maße, wie sich die Zusammensetzung des Gemisches 51 Mol.-% KCl nähert, wo es die niedrigste Kristallisationstemperatur aufweist, verschwindet allmählich der Unterschied zwischen den Temperaturen der beginnenden und beendeten Erstarrung, und die genannte Schmelze erstarrt wie eine einheitliche Substanz.

Die Resultate der pyrometrischen Beobachtungen sind in Tabelle 1 (siehe S. 191) wiedergegeben. In der ersten Spalte stehen die Versuchsnummern, in der zweiten und dritten die Mengen Chlornatrium und Chlorkalium in Gramm, in der vierten und fünften der Gehalt an KCl und NaCl in Molekularprozenten, in der sechsten die Temperaturen der beginnenden Kristallausscheidung, in der siebenten und achten die Umwandlungstemperaturen der festen Lösungen und die Dauer des entsprechenden Stillstandes im Verlaufe der Abkühlung, ausgedrückt in Millimetern¹.

¹ Bei der Stundengeschwindigkeit der Trommelumdrehung entspricht die Verschiebung des Papiers um 1 mm einer Zeit von 12 Sekunden.

Tragen wir das in Molekularprozenten ausgedrückte Gewichtsverhältnis auf der Abszissenachse und die entsprechenden Temperaturen des Kristallisationsbeginnes auf der Ordinatenachse ab, so erhalten wir eine stetige Kurve *ABC* (Fig. 2), die ein Minimum der Schmelztemperatur bei 664° bei einem Gehalt von 50—51 Mol.-% KCl besitzt.

Tabelle 1.
Schmelzen von KCl mit NaCl.

Nr.	Angew. Menge in g		Molekular- prozente		Temp. des Kristalli- sations- beginns	Umwandlung der festen Lösung	
	KCl	NaCl	KCl	NaCl		Temp.	Dauer d. Ab- kühlungsstill- standes in mm
1	0.00	35.0	0.00	100.00	819°	—	—
2	34.00	1.95	5.29	94.71	804	—	—
3	7.00	35.0	13.56	86.44	775	—	—
4	15.85	50.0	20.00	80.00	740	378—386°	etwa 0.5
5	21.35	50.0	25.00	75.00	720	395	3.5
6	22.00	35.0	33.00	67.00	694	406	7.8
7	32.00	—	41.70	58.30	670	405	7.5
8	44.6	—	50.00	50.00	664	395	6.5
9	40.0	26.0	54.68	45.32	665	386	6.5
10	—	18.0	63.54	36.46	679	387	4.5
11	—	13.0	70.70	29.30	700	320—331	etwa 0.5
12	—	5.0	86.25	13.75	748	—	—
13	40.0	0.0	100.00	0.00	790	—	—

Man könnte denken, daß der untersuchte Fall dem Typus binärer Systeme angehört, die einen eutektischen Punkt und eine Lücke in der isomorphen Mischungsreihe¹ besitzen. Aber dieser Vermutung stehen entgegen:

1. Die stetige Änderung des Differentialquotienten dt/ds (t = Temperatur, s = Konzentration) für Schmelzen, die zu beiden Seiten des Minimalpunktes *B* liegen (25—70 Mol.-% KCl), wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

dt/ds (in Graden pro 1 %)	
25—33 Mol.-% KCl	3.3
33—41.7 „ „	2.7
41.7—50.0 „ „	0.7
50.00—54.68 „ „	0.02
54.68—63.54 „ „	1.6
63.54—70.70 „ „	2.9
70.70—86.25 „ „	3.1

¹ Der fünfte Typus der Mischkristalle nach der Einteilung von Roozboom, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 403.

2. Das allmähliche Steigen der Endtemperaturen der Erstarrung zu beiden Seiten des Minimums *B*; während die durch ein Eutektikum charakterisierten Systeme eine konstante Endtemperatur der Kristallisation in dem Gebiete haben müssen, wo eine Lücke in der Konzentration der Mischkristalle beobachtet wird.

3. Das vollständige Fehlen horizontaler eutektischer Linien auf den Abkühlungskurven. Wie schon oben auseinandergesetzt wurde, erscheint dieser Befund als der deutlichste Beweis für die Stetigkeit der Veränderung in der Zusammensetzung der festen Phase bei Erstarrungstemperaturen nahe der minimalen.

Mit welcher Deutlichkeit unter analogen Bedingungen die Existenz eutektischer Haltepunkte beobachtet werden kann, sehen wir an dem Beispiel eines Systems, das aus den nächsten Analogen des NaCl und KCl gebildet ist, nämlich an dem Gemisch NaF und KF (siehe Fig. 3).

In dem Kristallisationsintervall der Gemische von Chlornatrium und Chlorkalium werden keine Sprünge in der Schmelzkurve beobachtet. Ebenso gibt auch das Studium der Abkühlungskurven von reinem NaCl und KCl keine Andeutung für die Existenz polymorpher Modifikationen, wenigstens innerhalb des Bereiches von den entsprechenden Schmelztemperaturen (819 und 780°) bis 100° und darunter. Umgekehrt lassen die Schmelzen genannter Salze beim Abkühlen im festen Zustande eine ganze Reihe deutlich ausgeprägter Haltepunkte erkennen, die auf mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbundene Umwandlungen hinweisen. Die größte Intensität der Umwandlungen entspricht dem Gehalt von 33–50 Mol.-% KCl bei den Temperaturen 408–395°. Mit der Entfernung von der genannten Zusammensetzung vermindert sich die Dauer der Umwandlung, und die den Haltepunkten entsprechende Temperatur fällt. Bei Abschwächung der Intensität der Haltepunkte, d. h. bei Verminderung der entwickelten Wärmemenge, vollzieht sich die Umwandlung nicht mehr bei konstanter Temperatur, sondern erstreckt sich infolge Überkaltungserscheinungen über ein gewisses Temperaturintervall. Hierbei zeichnet sich an Stelle eines scharfen Vorsprungs auf der Abkühlungskurve eine flache Krümmung ab (Fig. 1). Die äußersten Grenzen der Umwandlung, die man unter den Versuchsbedingungen beobachten kann, entsprechen 20 Mol.-% KCl bei 372–386° und 70.7 Mol.-% KCl bei 320–331°. Die Änderung der Temperatur der Haltepunkte in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ist in Fig. 2 durch die

Kurve *PQR* wiedergegeben. Es ist möglich, daß diese Temperaturerniedrigungen an den Enden dieser Linie (20—25 Mol.-% und 53,7—70,7 Mol.-% KCl) von den Überkaltungserscheinungen abhängen. Die angeführten Erscheinungen weisen jedenfalls unzweifelhaft auf das Zerfallen fester Lösungen (isomorpher Gemische) hin,

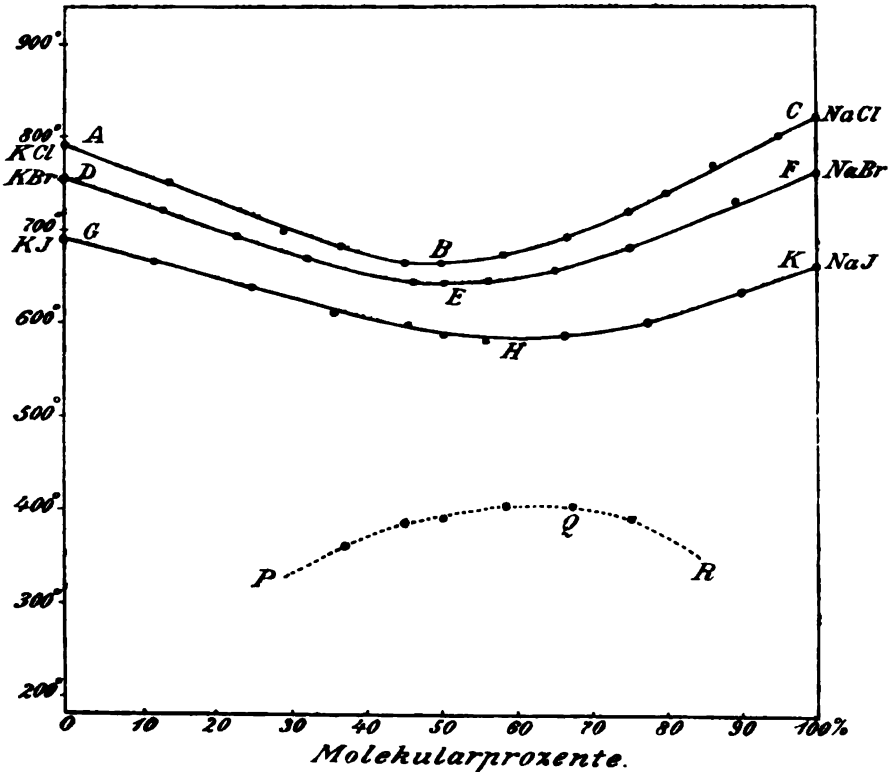


Fig. 2.

die sich bei der Kristallisation aus der flüssigen Schmelze abgeschieden haben.

In engem Zusammenhang mit diesen Umwandlungen stehen jene merkwürdigen Änderungen in der Lösungswärme mechanischer Gemische und Schmelzen von NaCl und KCl, auf die von OSTWALD und N. N. BECKETOFF aufmerksam gemacht wurde. Kühlt man eine Schmelze genannter Salze schnell ab, so vollzieht sich der Zerfall der festen Lösungen bei den Temperaturen 300—400° nur langsam; eine solche Masse gibt die größte Änderung in der Lösungswärme. Letztere GröÙe beträgt beim Lösen eines Gemisches molekularer Mengen von NaCl und KCl in 100 g-Mol. Wasser —5700 Kal.

Für eine schnell zwischen Kupferplatten abgekühlte Schmelze erhielt OSTWALD die Lösungswärme -3620 Kal.

Unsere Beobachtungen bestätigen diese Zahl vollkommen. Nach der Überführung in den flüssigen Zustand wurde die aus gleichen mol. Gewichtsmengen von KCl und NaCl zusammengesetzte Schmelze in eine große Platinschale ausgegossen, die in Schnee stand. Auf die ausgegossenen Salze wurde sofort eine zweite, mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz gefüllte Platinschale gesetzt. Die auf diese Weise erstarrte Masse gab die Lösungswärme -3607 Kal., bei Umrechnung auf ein Doppelgrammolekül der Salze und 100 g-Mol. Wasser. Die bei der Bildung eines Doppelmoleküls des isomorphen Gemisches absorbierte Wärmemenge beträgt -2093 Kal. Dieselben Schmelzen, wenn langsamer im Tiegel erkaltet, erleiden den oben nachgewiesenen Zerfall in festem Zustande und zeigen dann eine bedeutend kleinere Differenz in den Lösungswärmen. Nach Versuchen von N. N. BECKETOFF war für sie diese GröÙe $= 4820$ Kal. Erst nach tagelangem Erhitzen auf $85-150^{\circ}$ wird die Differenz zwischen den Lösungswärmen gleich Null, und das System nähert sich dem Zustande eines mechanischen Gemenges der Salze. Stärkeres Erhitzen auf 250° wirkt in entgegengesetztem Sinne. Auf Grund dieser Daten müssen wir den Schluß ziehen, daß beim Zerfall eines isomorphen Gemisches bei $300-407^{\circ}$ feste Lösungen erhalten werden, deren Konzentration mit Erniedrigung der Temperatur abnimmt und erst bei $100-150^{\circ}$ unmerklich klein wird.

Eine deutliche Bestätigung des nachgewiesenen Zerfalles der festen Lösungen im festen Zustande bietet auch das Aussehen des geschmolzenen Salzgemisches, worauf auch schon von OSTWALD¹ die Aufmerksamkeit hingelenkt worden ist. Die erkaltete Schmelze bildet eine weiÙe emailleartige Masse, während Chlorkalium und Chlornatrium, einzeln genommen, nach dem Schmelzen vollständig durchsichtige, einheitliche Substanzen geben.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Zersetzung der festen Lösungen von Erscheinungen des Polymorphismus oder von anderen Ursachen abhängt.

2. Schmelzen des NaBr mit KBr und des NaJ mit KJ.

Ähnlich dem eben behandelten geben auch diese beiden Salzpaare beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand isomorphe Gemische in allen Verhältnissen.

¹ *Journ. prakt. Chem.* 25 (1882), 8.

Tabelle 2.
Schmelzen von NaBr mit KBr.

Nr.	Angew. Substanzmenge in g		Molekular- prozente		Temperatur des Kristallisations- beginns
	KBr	NaBr	KBr	NaBr	
1	40.0	0.0	100.00	0.00	757°
2	—	5.0	87.16	12.84	721
3	—	10.0	77.23	22.77	695
4	—	16.0	67.95	32.05	672
5	—	24.0	58.56	41.44	651
6	—	33.95	50.00	50.00	644
7	36.0	40.0	43.27	56.73	649
8	26.0	—	35.53	64.47	661
9	16.0	—	25.38	74.62	686
10	6.0	—	11.28	88.72	734
11	—	40.0	0.00	100.00	768

Tabelle 3.
Schmelzen von NaJ mit KJ.

Nr.	Angew. Substanzmenge in g		Molekular- prozente		Temperatur des Kristallisations- beginns
	KJ	NaJ	KJ	NaJ	
1	40.0	—	100.00	0.00	698°
2	—	5.0	87.84	12.16	669
3	—	12.0	75.06	24.94	639
4	—	20.0	64.36	35.64	614
5	—	30.0	54.63	45.37	598
6	—	36.14	50.00	50.00	591
7	35.0	40.0	44.14	55.86	586
8	23.0	—	34.10	65.90	589
9	13.0	—	23.70	76.30	607
10	5.0	—	10.14	89.86	637
11	—	40.0	0.00	100.00	660

Die Beobachtungen werden unter denselben Bedingungen ausgeführt wie für die Chlorsalze. Vor dem Versuch wurden die Substanzen zur Entfernung von Feuchtigkeit sorgfältig getrocknet und geglüht. Beim Schmelzen an der Luft zeigt das Jodnatrium deutliche Merkmale von Zersetzung; die Flüssigkeit wird gelb und stößt Joddämpfe aus. Beim Jodkalium wurden derartige Veränderungen nicht beobachtet.

Die Abkühlungskurven sind völlig analog den auf Fig. 1 wiedergegebenen und besitzen gleichfalls keine eutektischen Haltepunkte.

Die von uns bestimmten Schmelztemperaturen der reinen Salze stimmen hinreichend überein mit den Werten von RUFF und PLATO¹ und auch mit denen von HÜTTNER und TAMMANN², wie folgende Vergleichstabelle zeigt:

	RUFF u. PLATO	HÜTTNER u. TAMMANN	N. K. u. S. Ž.
KBr	750°	—	757°
NaBr	765	749°	768
KJ	705	680	698
NaJ	650	—	660

Die Änderung der Temperaturen des Kristallisationsbeginnes in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ist graphisch in Fig. 1 mittels der stetigen Kurven *DEF* und *GHK* wiedergegeben, die Minima *E* bzw. *H* aufweisen und auf isomorphe Mischbarkeit in allen Verhältnissen hindeuten.

In dem System KBr—NaBr wird das Minimum der Schmelztemperatur bei 643° und 46 Mol.-% KBr beobachtet, für die NaJ—KJ-Schmelzen ist die entsprechende Minimaltemperatur 586° bei einem Gehalt von 41—42 Mol.-% KJ.

Beim Erkalten der vollständig erstarrten Substanzen werden keine Haltepunkte beobachtet, die auf den Zerfall fester Lösungen hindeuten würden. Im Zusammenhang mit diesem Verhalten zeigt sich auch ein beträchtlicher Unterschied in den Lösungswärmen des mechanischen Gemenges und der Schmelzen der genannten Salze.

Die Lösungswärme in 100 Mol. Wasser berechnet sich nach den Daten von THOMSEN für ein mechanisches Gemenge molekularer Mengen KBr und NaBr zu — 5248 Kal., während die entsprechende Gröfse für eine langsam im Ofen während 2½ Stunden erkaltete Schmelze derselben Salze von uns zu — 3823 Kal. bestimmt wurde; die Differenz beträgt 1425 Kal. oder 29,2%. Sie ändert sich nicht durch schnelles Abkühlen der Substanzen. Nach dem Abschrecken der flüssigen Schmelze in einer mit Eis gekühlten Platinschale. ähnlich wie es bei den Chlorsalzen beschrieben wurde, erhielten wir für die Lösungswärme 3824 Kal., d. h. denselben Wert, der auch bei einer langsamer im Tiegel erkalteten Schmelze beobachtet wurde.

¹ RUFF und PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1908), 2365.

² HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 48 (1905), 224.

Auf diese Weise zeigen die Abkühlungsmethode und kalorimetrische Untersuchung, daß die isomorphen $\text{KBr} - \text{NaBr}$ -Gemische, die sich beim Übergang aus dem flüssigen Zustand in den festen gebildet haben, beim weiteren Erkalten nicht merklich zerfallen.

Nichtsdestoweniger muß man solche Systeme bei gewöhnlicher Temperatur für unterkühlt ansehen. Befänden sie sich in einem Zustand stabilen Gleichgewichtes, so dürfte sich die Zusammensetzung der festen Phase nicht ändern, wenn das Gleichgewicht auf verschiedenen Wegen erreicht wird, z. B. durch Ausscheidung genannter Salze aus Lösungen¹. Nach Beobachtungen von KRICKMEYER² scheidet sich aber bei der Kristallisation aus gemischten wässrigen Lösungen von KBr und NaBr bei gewöhnlicher Temperatur das Bromkalium vollständig rein aus, ohne Beimischung von Natriumsalz.

Auch für NaJ und KJ wird eine große Differenz zwischen den Lösungswärmen einer Schmelze von 1 Mol. NaJ mit 1 Mol. KJ (2634 Kal.) und eines mechanischen Gemisches (3890 Kal.) beobachtet, beide berechnet auf ein Doppelgrammolekül des Salzes und 100 g-Mol. Wasser. Aber hier erscheinen die Daten weniger genau, weil sich ein Teil des Jodnatriums beim Schmelzen zersetzt.

3. Schmelzen des NaFl mit KFl .

Die Schmelztemperaturen für dieses Salzpaar sind in Tabelle 4 wiedergegeben (s. S. 199). Die Beobachtungen sind ohne Kompensation ausgeführt; durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers so verändert, daß in dem untersuchten Temperaturbereich 1 mm der Pyrometerskala 5.5° entsprach.

Die Beziehung zwischen den Temperaturen der beginnenden Kristallausscheidung und der Konzentration der flüssigen Schmelze drückt sich hier in den zwei Kurven AB und BC aus, die sich in dem eutektischen Punkt B (Fig. 4) bei 699° und 40 Mol.-% NaFl schneiden.

Die dem Ende der Erstarrung bei konstanter eutektischer Temperatur entsprechenden Haltepunkte sind für das System $\text{KFl} - \text{NaFl}$ aufsergewöhnlich deutlich ausgeprägt, wie aus dem Vergleich

¹ Hierbei wird angenommen, daß das Lösungsmittel nicht in die Zusammensetzung der festen Phase eintritt. Siehe REINDERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 82, 512.

² KRICKMEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 62.

der auf Fig. 3 abgebildeten Abkühlungskurven ersichtlich ist. Die Zeichnung stellt die Kopie des von dem Registrierapparat bei sechs aufeinander folgenden Versuchen entworfenen Photogrammes dar,

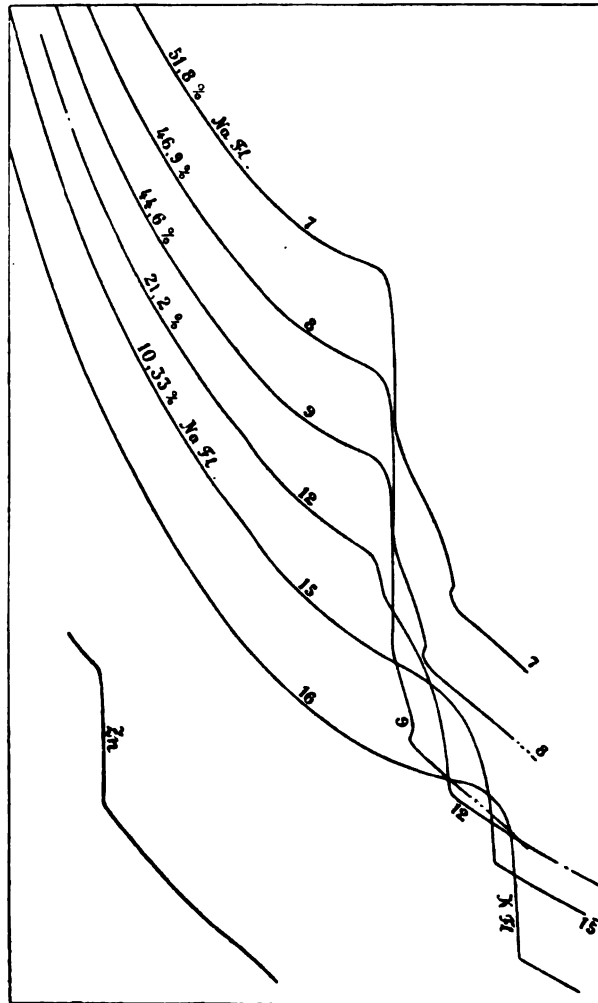


Fig. 3.

bei denen zu Fluorkalium wachsende Mengen Fluornatrium gefügt wurden.

Das Vorhandensein horizontaler entektischer Strecken auf den Kurven Nr. 7, 8, 9, 12 unterscheidet dieses System deutlich von den entsprechenden Schmelzen der Chlor-, Brom- und Jodsalze.

Beim Hinzufügen von Fluornatrium zu Fluorkalium wird das Auftreten eines eutektischen Haltepunktes erst bei 15 Mol.-% NaFl beobachtet, während für an Fluornatrium reiche Schmelzen das Eutektikum schon bei 5.84 Mol.-% KFl (s. Tabelle 4) bemerkbar ist. Daraus muß man schließen, daß Fluorkalium mit Fluornatrium feste Lösungen bildet, deren Konzentration bis zu 12 Mol.-% NaFl bei der eutektischen Temperatur 699° geht. Andererseits scheint die Löslichkeit von KFl in festem NaFl unbedeutend zu sein (weniger als 3 Mol.-% KFl). Auf diese Weise beobachten wir für dieses Salzpaar eine große Lücke in der Konzentration der isomorphen Kristalle — zwischen 3 und 88 Mol.-% KFl.

Tabelle 4.

Schmelzen des NaFl mit KFl.

Nr.	Angew. Menge in g		Molekular- prozente		Temperatur		Bemerkungen
	NaFl	KFl	NaFl	KFl	Kristallisat.- Beginn	Eutekt. Temp.	
1	35.0	—	100.00	0.00	997.0°	—	
2	—	3.0	94.16	5.84	967	700°	
3	—	6.0	88.67	11.32	948	—	
4	—	14.0	77.56	22.44	899	—	
5	—	24.0	66.84	33.16	847	—	
6	—	36.0	57.34	42.66	798	—	
7*	28.0	36.0	51.8	48.2	770	699	
8*	23.0	—	46.9	53.1	743	—	
9	21.0	—	44.6	55.4	732	—	
10	16.86	35.0	40.0	60.0	699	699	Eutektischer Punkt B
11	13.63	35.0	35.0	65.0	716	699	
12*	7.0	36.0	21.2	78.8	768	—	
13	6.33	35.0	20.0	80.0	771	697	
14	4.47	—	15.0	85.0	788	—	
15*	3.0	36.0	10.33	89.67	812	—	Kein eutekt. Punkt
16*	—	36.0	0.00	100.00	837	—	

Bemerkung: Die Abkühlungskurven der Schmelzen, deren Nr. mit einem * versehen ist, sind in Figur 3 abgebildet.

Der Art und Weise der Erstarrung nach gehören die KFl—NaFl-Schmelzen dem sehr verbreiteten Typus der Systeme an, die einen eutektischen Punkt und beschränkte Löslichkeit im festen Zustande besitzen (fünfter Typus der Einteilung nach ROOZEBOOM¹). Zu der-

¹ ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 403.

selben Gruppe gehören die von HISSINK¹ untersuchten KNO_3 — NaNO_3 -Gemische.

Von allen Haloidsalzen des Natriums und Kaliums zeigen die Fluorverbindungen die geringste Neigung, beim Übergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand isomorphe Gemische zu geben.

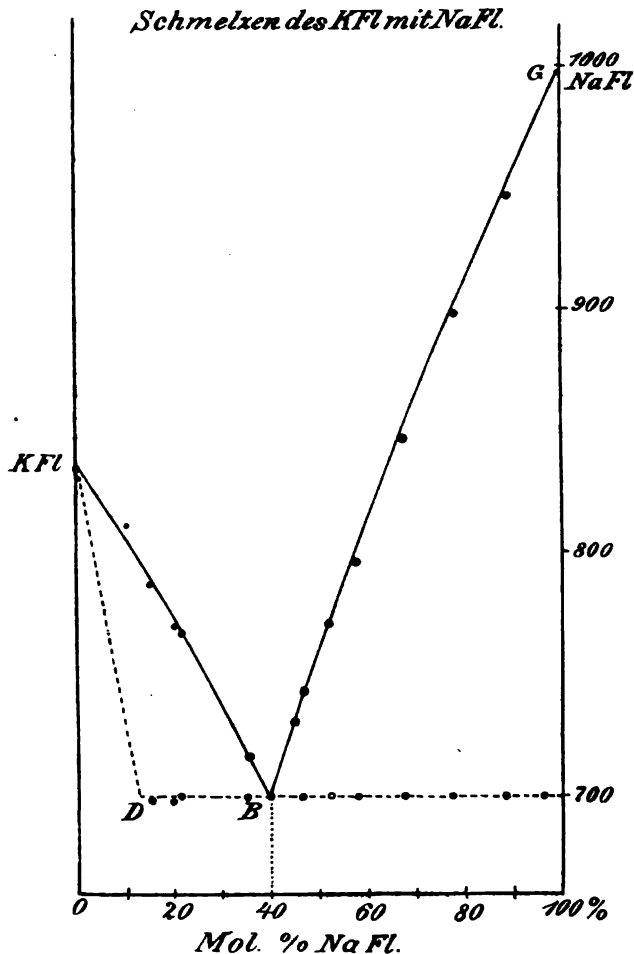


Fig. 4.

Früher war gezeigt worden, daß für das System Na_2SO_4 — K_2SO_4 und Na_2CO_3 — K_2CO_3 LE CHATELIER stetige Schmelzpunktskurven erhielt.

Die von uns mit dem Registrierapparat aufgenommenen Ab-

¹ HISSINK, *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 587.

kühlungskurven des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ stimmen mit diesem Ergebnis vollkommen überein und deuten auf unbeschränkte Mischbarkeit beim Erstarren der flüssigen Schmelze hin. Die Verhältnisse komplizieren sich hier jedoch durch die Bildung des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, dessen obere Existenzgrenze bei 413° liegt.

Aus den angeführten Resultaten muß man folgern, daß für die Verbindungen des Kaliums und Natriums die Fähigkeit, bei der Kristallisation aus der geschmolzenen Masse isomorphe Gemische zu bilden, eine ganz allgemeine ist. Die hierbei gebildeten festen Lösungen zerfallen bei niedrigeren Temperaturen. In der Natur stellt die verschiedenen Stadien eines solchen Zerfalles das Mineral Pertit dar, das aus einem Gemisch von Nadeln des Albits $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ und der entsprechenden Kaliumfeldspate, des Orthoklas und Mikroklin, besteht.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1906.

Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse.

Von

FRANZ FISCHER und KARL MASSENEZ.

Erster Teil.

Mit 7 Figuren im Text.

„Über die Ursache des elektrischen Geruchs“ lautet der Titel jener bekannten Arbeit aus dem Jahre 1840, in der Schönbein das Auftreten von „Ozon“ bei der Elektrolyse des Wassers mitteilt. Hier sind schon die allgemeinen Bedingungen angegeben, unter denen das Auftreten des Ozons beobachtet wird.

Die Entstehung des, wie wir heute wissen, vom Ozon herührenden Geruches, war damals schon bekannt, bei der sogenannten Spitzenentladung der Elektrizität und bei der Oxydation des Phosphors. Die Darstellung des Ozons durch elektrische Entladungen hat sich im Laufe der Zeit in Form der stillen elektrischen Entladungen zu einem technischen Verfahren entwickelt, während das Interesse an der elektrolytischen Darstellung des Ozons etwas in den Hintergrund getreten ist, wenigstens hat man es bei den zahlreichen Arbeiten über die Bildung des Ozons bei der Elektrolyse unterlassen, der apparativen Seite des Problems, d. h. einer geeigneten Form der Elektrode die nötige Aufmerksamkeit zu schenken.

Außer diesen Bildungsmöglichkeiten ist in den letzten Jahren noch die Ozonisierung des Sauerstoffes durch ultraviolettes Licht und ganz neuerdings durch Erhitzen und plötzliches Abkühlen von Sauerstoff¹ bekannt geworden, ohne daß man Aussicht hätte mit einer dieser beiden letzten Methoden gasförmigen Sauerstoff in hochprozentiges Ozon umzuwandeln.

¹ FRANZ FISCHER und FRITZ BRÄHMER, Die Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon usw., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 490.

Da wir nun Ursache hatten, anzunehmen, daß man auf elektrolytischem Weg ehochprozentiges Ozon erhalten könne, haben wir die vorliegende Untersuchung unternommen.

Frühere Arbeiten.

Die ältesten Arbeiten¹, die zu einer Zeit unternommen sind, wo man sich die elektrischen Größen und vor allem über Begriffe wie Potential und Stromdichte noch völlig im Unklaren war, und deren Angaben auf ihre Richtigkeit hin nicht beurteilt werden können, weil sie keine Angaben über Elektrodenoberfläche und Stromstärke enthalten, haben deshalb für uns nur historischen Wert, eine besondere Besprechung ihres Inhalts können wir uns ersparen.

Zu der Erkenntnis, daß hohe anodische Stromdichte und gleichzeitige Kühlung des Elektrolyten für eine Steigerung des Ozongehaltes im Sauerstoff günstig sind, war man bald gelangt. So hat SORET im Jahre 1863 mit Hilfe von Platin-Iridium-Anoden und 27%iger Schwefelsäure bei Kühlung durch eine Kältemischung Sauerstoff erhalten, der 6 Gewichtsprozent Ozon enthielt. Andererseits war auch bekannt, daß eine allzugroße Vermehrung der Stromdichte schädlich ist, vermutlich weil eine Temperaturerhöhung an der Elektrode die Ozonbildung stört.

Von den neueren Arbeiten², welche die elektrolytische Darstellung von Ozon zum Gegenstand haben, ist in erster Linie diejenige von McLEOD aus dem Jahre 1886 zu erwähnen. In präparativer Richtung hat noch TARGETTI gearbeitet, GRÄFENBERG und KREMANN verfolgten vorwiegend andere Ziele.

¹ SCHÖNBEIN, *Pogg. Ann.* 50 (1840), 616. — MARIGNAC, *Compt. rend.* 20 (1845), 808—811. — DE LA RIVE, *Pogg. Ann.* 54 (1845), 402. — WILLIAMSON, *New Chem. Soc.* 2 (1845), 395—398. — MEIDINGER, *Meidinger Ann. Chem. Pharm.* 11 (1853), 57 und *Chem. Soc. Journ.* 7 (1854), 251—255. — BAUMERT, *Ann. Phys. Chem.* 89 (1853), 38—55. — ANDREWS, *Phil. Trans.* 1856 (1855), 1—14. — TYNDALL, *Phil. Trans.* 1862 (1862), 84—86. — SORET, *Compt. rend.* 56 (1863), 390—393. — BRODIE, *Chem. Soc. Journ.* 17 (1864), 293. — SAINT-EDME, *Compt. rend.* 59 (1864), 291. — PLANTÉ, *Compt. rend.* 63 (1866), 181. — HOFFMANN, *Ann. Phys.* 132 (1867), 607—618. — RUNDSPAEN, *Lieb. Ann.* 151 (1869), 306. — CARIUS, *Annalen* 174 (1874), 1—30. — BERTHELOT, *Compt. rend.* 86 (1878), 71—76. — HAUTEFEUILLE u. CHAPPUIS, *Compt. rend.* 91 (1880), 522 u. 815.

² RICHARZ, *Annalen* 24 (1884), 183. — McLEOD, *Chem. Soc. Journ.* 49 (1886), 591. — TARGETTI, *Nuovo Cimento* [4] 10 (1899), 360. — GRÄFENBERG, *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 355—378. — KREMANN, *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 403—411.

Mc LEOD hat die höchsten Ozonkonzentrationen auf elektrolytischem Wege erhalten, die bis zum Beginn der hier vorliegenden Arbeit erreicht worden sind, seine Methode kann allerdings wegen der Zerstörung des Elektrodenmaterials als Darstellungsverfahren nicht in Betracht kommen.

Mc LEOD verwendete feine Platindrähtchen, die durch die Wand eines unten geschlossenen und mit Quecksilber gefüllten Glasrohres durchgeschmolzen waren. Die Platindrähtchen dienten als Anoden, das Quecksilber in der Glasröhre besorgte die Zuführung und Verteilung des Stromes.

Die Stärke und Länge der herausragenden Platindrähtchen variierte zwischen 0.88 mm und 0.016 mm Durchmesser und zwischen 7.0 und 0.6 mm Länge. Die besten Resultate erhielt er durchweg bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1.1, die höchste Ozonkonzentration von 17.38 Gewichtsproz. wurde bei Verwendung dieser Säure und einer Stromdichte von 66 Amp. pro qcm erhalten, wenn zwei Wollaston-Platindrähte von 5.3 mm Länge und 0.027 mm Dicke aus der Glasröhre herausragten, und wenn bei Eiskühlung gearbeitet wurde. Die Arbeit von Mc LEOD ist in den darauffolgenden Mitteilungen von TARGETTI, GRÄFENBERG und KREMANN nicht erwähnt.

Es ergibt sich aus ihr, daß die beste Säurekonzentration je nach der angewendeten Stromdichte zwischen 1.075 und 1.1 schwankt. Diese Angabe stimmt nur für die hohen Stromdichten, die Mc LEOD angewendet hat, für geringe Stromdichten verwendet man vorteilhaft konzentriertere Säuren. Da die älteren Autoren ganz verschiedene Stromdichten angewendet haben, fallen auch ihre Angaben über die günstigste Säuredichte weit auseinander. Wir können indes bereits hier vorausschicken, daß wir für Versuche mit sehr hohen Stromdichten die Angaben Mc LEODS bestätigt gefunden haben.

Nachstehende Tabelle gibt die Resultate, die Mc LEOD bei Verwendung der oben beschriebenen Elektrode erzielt hat, an.

Die erhaltenen Ozonkonzentrationen sind viel höher als die aller anderen Forscher; der Verdacht, daß die hohen Resultate sich ergeben haben könnten infolge des Durchleitens des Ozons durch angesäuerte Jodkalilösung¹ ist unbegründet, denn Mc LEOD führt

¹ Beim Durchleiten des Ozons durch angesäuerte JK-Lösung wird bis zu anderthalbmal soviel Jod ausgeschieden als bei der einwandsfreien Bestimmungsmethode in neutraler Lösung und es wurden demgemäß früher vielfach

Säuredichte	Stromdichte pro qcm	Gew.-% Ozon
1.025	50	15.4
1.05	67	17.1
1.075	80	18.6
1.1	66	17.4
1.1	87	16.5
1.15	77	14.2
1.2	77	10.9
1.25	79	8.6
1.3	108	18.8

ausdrücklich an (S. 597 oben), daß er den aus Jodkalilösung bestehenden Inhalt der Absorptionsröhre nach Schluss des Versuches angesäuert habe, wobei die durch das Ozon verursachte Braunfärbung noch verstärkt worden sei.

TARGETTI¹, der ebenfalls bei der Elektrolyse von Schwefelsäure die Bedingungen für das Auftreten von Ozon untersuchte, hat im allergünstigsten Falle nach seinen Angaben Sauerstoff mit 9 Gewichtsproz. Ozon erhalten. Dieser Wert ist ganz bestimmt zu hoch, denn TARGETTI hat die Absorption des Ozons in angesäuelter Jodkalilösung vorgenommen, schreibt er doch ausdrücklich, daß seine Absorptionsflüssigkeit aus 1000 g H₂O, 15 g JK und 12 g H₂SO₄ bestand (S. 364 oben). Demnach hat der Ozongehalt seines Sauerstoffs annähernd 6, aber nicht 9% betragen.

GRÄFENBERG hat versucht, hochprozentiges Ozon durch Elektrolyse von 40%iger Flußsäure von Zimmertemperatur darzustellen, er hat aber nur 5.2 Gewichtsproz. Ozon im Sauerstoff erhalten. Ganz abgesehen von der geringen Ausbeute ist das Verfahren auch deshalb ungeeignet, weil dabei sämtliche Anoden zerstört werden. MOISSAN² hatte Fluor auf Wasser von 0° einwirken lassen und dabei Sauerstoff erhalten, der bis zu 14 Vol.-% Ozon erreichte, mehr konnte auch bei dem GRÄFENBERGSchen Verfahren eigentlich nicht erwartet werden.

zu hohe Ozonkonzentrationen errechnet. LADENBURG und QUASIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1184. — LUTHER und INGLIS, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 203. — TREADWELL, *Lehrbuch d. analyt. Chemie*, 3. Aufl., S. 493, (1905). — TREADWELL und ANNELER, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 86.

¹ l. c.

² MOISSAN, *Compt. rend.* **129** (1899), 570.

Ziel der Arbeit.

Der Zweck unserer hier vorliegenden Untersuchungen sollte ein doppelter sein. Zunächst hatten wir uns vorgenommen, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Darstellung des Ozons auf elektrolytischem Wege ohne Zerstörung des Elektrodenmaterials sich erreichen liefs. Zweitens sollte versucht werden, hierbei Sauerstoff mit möglichst hohem Ozongehalt zu gewinnen.

Folgende Umstände konnten wir zu Beginn unserer Versuche als bekannt für die Ozonbildung voraussetzen, ohne allerdings einer Nachprüfung deshalb enthoben zu sein:

1. Günstig ist hohe Stromdichte.
2. Es gibt ein Optimum der Stromdichte.
3. Die besten Elektrodenmaterialien sind Pt oder PbO_2 .
4. Niedere Temperatur wirkt günstig.
5. Der beste Elektrolyt ist H_2SO_4 zwischen den spezifischen Gewichten 1.075 und 1.1.

Ohne Annahme irgendwelcher speziellen Hypothesen über die Entstehung des Ozons wollten wir uns nur von der einen Absicht leiten lassen, die Existenzbedingungen für das entstandene Ozon möglichst günstig zu gestalten. Zunächst sollte also die Temperatur niedergehalten werden.

Diese Forderung ist in allen bisherigen Arbeiten nur ganz äusserlich erfüllt. Man hat wohl den Elektrolyten durch Eiskühlung oder Kältemischung kaltgehalten, hat aber unterlassen, sich darüber klar zu werden, dafs an der Elektrode selbst bei grosser Stromdichte sehr viel höhere Temperaturen herrschen, als im übrigen Elektrolyten. Aus den Untersuchungen von F. RICHARZ und W. ZIEGLER¹ und dem einen von uns² geht dies unzweifelhaft hervor.

Das Ozon befindet sich, wenn es entsteht, in Berührung mit dem Material der Elektrode. Nun ist bekannt, dafs sowohl die Platinmetalle³ wie Bleisuperoxyd zerstörend auf Ozon einwirken, und sie werden dies in um so stärkeren Mafse tun, auf je höherer Temperatur sie sich befinden.

Die Einwirkung dieser Stoffe auf Ozon läfst sich schwerlich verhindern, aber die Beschleunigung dieser Einwirkung durch das

¹ F. RICHARZ und W. ZIEGLER, *Wied. Ann.* 63 (1897), 261.

² FRANZ FISCHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 194.

³ MOULDEN und VON DER MEULEN, *Rec. Trav. chim.* 1 (1882), 167.

Heiwerden der Elektrode infolge der hohen Stromdichte mußte aufgehoben werden können, wenn man das Elektrodenmaterial von der der Elektrolyse nicht ausgesetzten Seite her mit Kühlmitteln kühlte.

Elektrolysierzelle.

Wir verwendeten deshalb als Anode Röhrchen aus Platin, die wir durch Wasserdurchfluß khl hielten¹. Die erste Form einer derartigen Elektrode zeigt Fig. 4. Fig. 1 und 2 lassen den Einbau

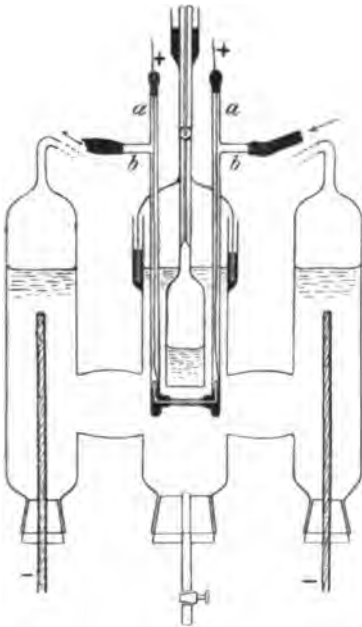


Fig. 1.

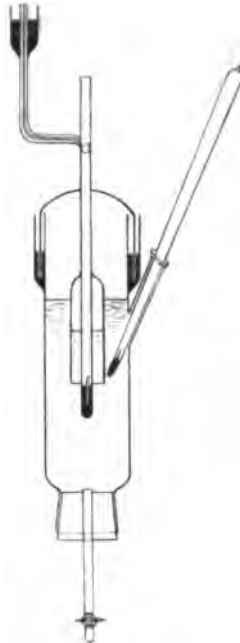


Fig. 2.

der Anode in den Elektrolysierapparat erkennen. Da der Apparat sich im Verlaufe unserer Untersuchungen gut bewährt hat, verblieb er immer derselbe, nur die eigentliche Anode erfuhr Änderungen. Wir wollen deshalb zuerst den Apparat selbst und dann von Fall zu Fall die jeweilige Anode beschreiben.

Der Apparat bestand aus Glas und zwar aus einem mittleren Anodenraum und zwei seitlichen Kathodenrumen. Die horizontalen

¹ Gekühlte Anoden sind schon für andere Zwecke mehrfach verwendet worden, z. B. FRANZ FISCHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 177. — MOLDENHAUER, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1906), 307.

Verbindungsstücke zwischen den Räumen wurden mit Glaswolle ausgestopft, um die Durchmischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit möglichst einzuschränken. Die Kathodenräume waren unten durch Gummistopfen verschlossen, durch welche Bleielektroden eingeführt wurden. Oben gingen die Kathodenräume in Glasröhren über, durch welche der Wasserstoff abgeführt werden konnte.

Der Anodenraum war unten durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, welcher in ein Glasrohr mit Hahn übergang und zur Entleerung des Apparates diente. Oben war der Anodenraum mit einer Quecksilberrinne umgeben, in welche die Verschlusskappe der Anode eingesetzt wurde. Seitlich führte in den Anodenraum ein Tubus mit eingeschliffenem Thermometer.

Die Anode selbst bestand aus einer Verschlussglocke, durch welche drei Glasröhren hindurchgingen; die beiden äußeren waren an ihrem unteren Ende durch ein Platinröhrchen verbunden und vermittelten die Stromzufuhr und den Wasserdurchfluß. Das mittlere Glasrohr war kapillar und ging in eine kleine Auffangglocke über, oben endigte es in einem Quecksilberverschlufs. Der untere Teil der beiden äußeren Glasröhren bildete zusammen mit dem Platinröhrchen die eigentliche Elektrode (s. Fig. 4). Wenn wir im weiteren Teil dieser Arbeit von der Elektrode reden, so sind immer diese Teile damit gemeint.

Zur Ausführung der Versuche ist nun noch folgendes zu bemerken. Der Elektrolysierapparat wurde in einen rechteckigen, wasserdurchflossenen Glaskasten gestellt, um den gesamten Elektrolyten möglichst auf der Temperatur des Wasserleitungswassers zu halten. Dann wurde der Elektrolysierapparat mit dem Elektrolyten gefüllt und schließlich die Verschlusskappe mit der Anode eingesetzt. In die senkrechten Glasröhren war bei *a* (s. Fig. 1) mit Hilfe von Siegellack je ein Kupferdraht eingesetzt, der unten beim Platinröhrchen in Quecksilber eintauchte. An die seitlichen Ansätze *b* wurden Druckschläuche befestigt und so mit Hilfe der Wasserleitung Wasser durch das dünne Platinröhrchen durchgepreßt.

Die kleine Auffangglocke und die Verwendung von Kapillarrohr zur Weiterleitung des Ozons hatte lediglich den Zweck, den toten Raum zu verringern, um so rascher von Versuch zu Versuch übergehen zu können.

Fig. 3 zeigt des Aufbau des gesamten Apparates zur Ausführung der Konzentrationsbestimmungen.

Elektrische Verhältnisse.

Zu den Versuchen wurde die 110 Voltleitung des Instituts benutzt, und zwar wurde sie durch ein Rheostatinband von einem Widerstand von ungefähr 80 Ohm geschlossen. Von dem Rheostatinband wurde dann die gewünschte Spannung abgegriffen. Die Messung der Stromstärke geschah mit einem technischen, durch ein Präzisionsinstrument gelegentlich kontrollierten, Amperemeter, die Badspannung zwischen den Bleikathoden und der Anode wurde durch ein entsprechendes Voltmeter gemessen. Die Messung des anodischen Potentialsprunges gegen eine Hilfelektrode wurde als zwecklos unterlassen, weil man bei der hohen anodischen Stromdichte das durch Widerstand verursachte Spannungsgefälle *i.w.* auch bei Verwendung einer LUGGINSchen Kapillare nicht losgeworden wäre.

Bestimmungsmethode.

Der in der Auffangglocke sich ansammelnde ozonhaltige Sauerstoff wurde durch neutrale JK-Lösung geleitet und hierauf wurde das Volumen des nunmehr ozonfreien Sauerstoffs bestimmt. Da ein Molekül Ozon unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff in ein Molekül Sauerstoff übergeht, so findet beim Durchleiten des Gases durch JK-Lösung keine Volumenänderung statt. Das nach Austritt aus der JK-Lösung festgestellte Sauerstoffvolumen ist identisch mit dem Volumen des elektrolytisch entwickelten ozonhaltigen Sauerstoffs. Als Unterlage zur Bestimmung der Ozonkonzentration diente also einerseits das Volumen des austretenden Gases bei bekanntem Druck und bei bekannter Temperatur, und andererseits sein dem ausgeschiedenen Jod entsprechender Ozongehalt.

Anstatt das Volumen des Gases zu messen, hätte man es ja auch aus der Stromstärke berechnen können, wir haben aber die direkte Messung vorgezogen, weil die Löslichkeit von Sauerstoff und Ozon im Elektrolyten, die Bildung von Überschwefelsäure und dergleichen, die Berechnung des entweichenden Sauerstoffs bedenkl. erscheinen lassen.

Die zur Bestimmung dienende Apparatur war folgende (Fig. 3). Vom Quecksilberverschluß *a* auf der Verschlußglocke führte ein Glasrohr von 6 cm Länge, 5 mm Stärke und 2 mm lichter Weite zu einem Dreiweghahn, der mit Metaphosphorsäure geschmiert war; da Fettschmierung bei Ozon nicht zulässig ist. Nach rechts und

links von dem Dreiweghahn liefen 9 cm lange Glasröhren von der eben beschriebenen Beschaffenheit aus. Beide waren schwach nach abwärts gebogen, verdickten sich zu einem Schliffstück *b* und gingen dann in je ein 50 cm langes, 5 mm starkes und innen 0,3 mm weites Kapillarrohr über. Über jedes Kapillarrohr konnte ein unten verschlossenes 1 cm weites Glasrohr geschoben werden, dessen oberes

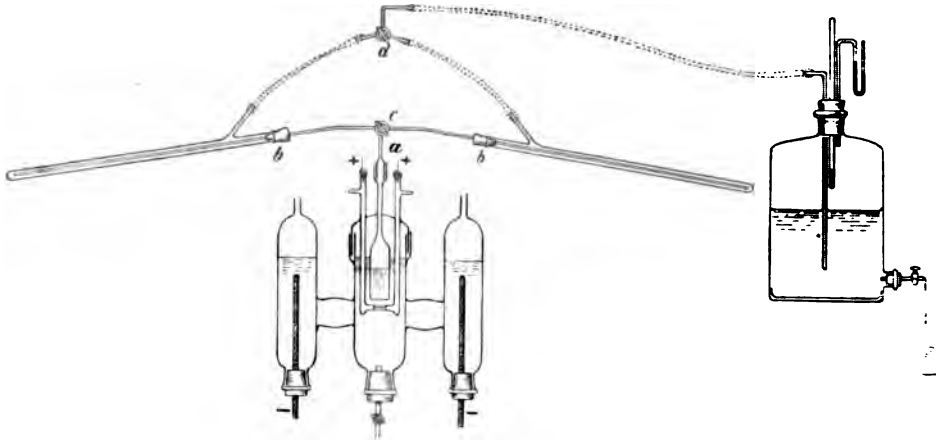


Fig. 3.

Ende auf die Schliffverdickung des Kapillarrohres aufgeschliffen war. Bemerkt muß werden, daß das Kapillarrohr vorteilhafterweise nicht genau axial in das weite Glasrohr führt, sondern daß es besser ist, wenn das Ende des Kapillarrohres an der unteren Innenseite des andern anliegt.

Der seitliche Ansatz an dem weiten, sogenannten Absorptionsrohr diente zur Verbindung mit einem Aspirator, welcher auf dem Prinzip der MARIOTTESchen Flasche beruhte und ein dem eintretendem Gasvolumen entsprechendes Wasservolumen austropfen ließ. Die Temperatur des Gasraumes und des Wassers konnte an einem Thermometer, der Druckunterschied des Gases gegenüber der Atmosphäre an einem kleinen Quecksilbermanometer abgelesen werden. Die Verbindung zwischen den beiden Absorptionsröhren und dem Aspirator war durch starkwandige Kapillarschläuche hergestellt; zwischengeschaltet war ein Dreiweghahn. War der Dreiweghahn *c* des Absorptionsapparates so geschaltet, daß das entwickelte Gas durch die linke Kapillare entwich, so wurde auch der Dreiweghahn *d* so gedreht, daß der Aspirator mit dem Ansatz des linken Absorptionsrohres verbunden war. Enthielt nun das linke

Absorptionsrohr, wie immer, 20 ccm $\frac{2}{10}$ normale neutrale JK-Lösung, so trat der ozonhaltige Sauerstoff am unteren Ende der Kapillare in einer kontinuierlichen Kette kleiner Bläschen aus, welche an der oberen Innenwand des Absorptionsrohres durch die JK-Lösung strichen¹. Hierbei wurde alles Ozon unter Abscheidung von Jod in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und das ozonfreie Gas trat durch die Gummischläuche in den Aspirator ein, dafür tropfte aus dem Aspirator ein dem Gasvolumen gleiches Wasservolumen in ein tariertes Glasgefäß. Nach Ablauf von 15 Minuten z. B. wurden gleichzeitig beide Dreiweghähne umgestellt, und das tertierte Gefäß gegen ein anderes ausgewechselt². Wir stellten das Gewicht des ausgeschlossenen Wassers fest und titrierten das im Absorptionsrohr ausgeschiedene Jod nach Ansäuern durch 15 ccm $\frac{2}{10}$ normale Schwefelsäure mittels $\frac{1}{10}$ normal Natriumthiosulfat. Wir kannten also jetzt das Volumen des Gases aus dem Gewicht des ausgetropften Wassers, seine Temperatur, seinen Druck, außerdem die Temperatur des Aspiratorwassers, damit den Partialdruck des Wasserdampfes im Gase. Das entwickelte Gasvolumen betrug demnach bei 760 mm Quecksilber und 0° Celsius:

$$v_0 = \frac{v \cdot (b - h - p)}{760 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)}.$$

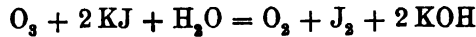
In dieser Formel ist v das Volumen des ausgetropften Wassers, b der Barometerstand, h der Druckunterschied gegenüber der Atmosphäre, p die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Gases. Das so ermittelte Volumen v_0 wurde mit dem spez. Gewicht des Sauerstoffes multipliziert und ergab so die Gramme bzw. die Milligramme Sauerstoff.

Die zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ norm. Thiosulfat ergaben mit $\frac{24}{10}$, dem Äquivalentgewicht des Ozons dividiert durch 10, multipliziert direkt die Milligramme Ozon.

¹ Eine vollständige Kapillare an Stelle eines lediglich am Ende verengten oder in einer Spitze übergehenden Glasrohres liefert viel kleinere Blasen in kurzen Abständen, anderenfalls erhielt man größere Blasen in großen Abständen.

² Wir haben uns durch Kontrollversuche überzeugt, daß keine Spur von Säuren durch den ozonhaltigen Sauerstoff in das Absorptionsrohr verschleppt wurde. Anderenfalls wären unsere Bestimmung anfechtbar, einesteils deshalb, weil dann das Einleiten in saurerer Lösung stattgefunden oder auch dadurch daß Überschwefelsäure und dergleichen Jod hätten freimachen können.

Ein Drittel dieses Ozongewichtes war infolge der Ausscheidung von Jod nach der Gleichung



in der Lösung zurückgeblieben. Statt 48 g Ozon treten nur 32 g Sauerstoff in den Aspirator.

Zu dem ermittelten Sauerstoffgewicht ist also noch ein Drittel des durch Titration bekanntgewordenen Ozongewichtes zu addieren, und der Gehalt des elektrolytisch entwickelten Gases an Ozon in Gewichtsprozenten berechnet sich also aus der Summe dieser Gewichte und dem Ozongewicht.

Als Berechnungsbeispiel nehmen wir den ersten Versuch der Tabelle 1. Aus den 25 ccm ausgetropften Wassers, dem Barometerstand von 767 mm Hg, dem Druckunterschied von 16 mm Hg und der Temperatur von 25° C des Aspiratorgases berechnet sich das Sauerstoffvolumen unter 760 mm Hg und bei 0°, und hieraus durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewichte des Sauerstoffs das Sauerstoffgewicht, in diesem Falle 93.97 mg.

Zur Titration waren verbraucht 4.17 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfat. Durch Multiplikation mit 2.4 erhält man die mg Ozon, nämlich 10.01 mg. Hiervon ist ein Drittel zu addieren zum Sauerstoffgewicht, dieses beträgt demnach $93.98 + 3.34 = 97.32$ mg. Der Prozentgehalt des Gases an Ozon wird durch die Proportion erhalten

$$97.32 : 10.01 = 100 : x.$$

Das Gas enthält demnach 10.29 Gewichtsproz. Ozon.

Elektrode 1.

Von der Verwendung von Drähten und ungekühlten Elektroden haben wir von vornherein abgesehen, weil die Temperatur der Elektrode bei hohen Stromdichten immer wesentlich höher liegt, als die des Elektrolyten, insbesondere dann, wenn sie als Drähte von geringem Querschnitt nicht nur vom Elektrolyten her, sondern auch direkt, infolge des Stromdurchflusses erhitzt wird.

Als erste Elektrode verwendeten wir ein U-förmiges Platinröhrchen, welches in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise unterhalb der kleinen Auffangglocke in die beiden senkrechten Glasröhren eingeschmolzen war. Der horizontallaufende Teil des Röhrchens war bis auf eine kurze Strecke von 1 mm ebenfalls mit Glas überschmolzen. Die vertikalen Enden des Platinröhrchens waren von

Quecksilber umgeben, welches die Stromzuführung durch einen eintauchenden Kupferdraht gestattete. Die Wandstärke des Platinröhrchens betrug 0.2 mm, die lichte Weite 1.1 mm, die äußere Dicke also 1.5 mm. Die Oberfläche des freiliegenden zylindrischen Stückes war also gleich $2\pi \cdot 0.75 \cdot 1 \text{ mm} = 4.7 \text{ mm}$. Den größten Teil des horizontal laufenden Stückes hatten wir aus dem Grunde überschmolzen, weil wir sonst zur Erzielung hoher Stromdichten allzu große Stromstärken gebraucht hätten.

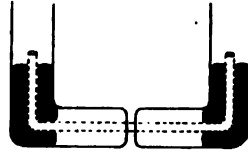


Fig. 4.

Die Versuchsergebnisse mit dieser Elektrode sind in Tabelle 1 enthalten. Es finden sich hier die höchsten Ozonkonzentrationen, die wir mit dieser Elektrode erhalten haben.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der verschiedenen Einflüsse auf die Ausbeute an Ozon werden wir später bei der Elektrodenform geben, welche im Prinzip als die günstigste sich herausgestellt hat.

Tabelle 1.

H_2SO_4 spez. Gew. 1.1. Versuchsdauer 15 Min. Oberfläche der Anode 4.7 qmm.
 $i = 1.45 \text{ Amp.}$ Stromdichte pro qcm ca. 81 Amp. $e = 12.5 \text{ Volt.}$ Elektrolyt-
temperatur 20.5°C. Innenkühlung 18°C.

b	h	t	W	Titer	Gew.-%	
767	16	25	75	4.17	10.29	} Mittelwert 10.8 %
767	16	25	78	4.06	10.80	
767	16	25	75	4.19	10.82	

b = Barometerstand, h = Manometerstand, t = Temperatur des Aspiratorgases,
 W = Wassers.

Die Tabelle 1 zeigt, daß man bei Verwendung der Elektrode 1 bei einer Stromdichte von etwa 31 Amp. auf den qcm bis 10.3 Gewichtsproz. Ozon im Sauerstoff erhält bei Verwendung einer Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1.1 und Innenkühlung der Anode. Die Ergebnisse der Tabelle 1 sind nicht die ersten, die wir mit dieser Elektrode erhalten haben.

(S. Tabelle 2, S. 214.)

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Versuche, die wir mit Elektrode 1 angestellt haben, historisch geordnet aufgeführt, damit man ersehen kann, daß die Elektrode im Laufe der Benutzung besser wird.

Tabelle 2.

Nr.	<i>S</i>	<i>i</i>	<i>D</i>	%
1	1.1	1.5	32	1.06
2	1.1	1	21	7.23
3	1.1	0.98	21	8.74
4	1.1	1	21	8.85
5	1.2	1	21	9.92
6	1.3	1	21	4.92
7	1.1	1.45	31	10.3
8	1.1	1.95	42	6.46
9	1.1	0.7	15	6.93

S bedeutet in dieser Tabelle die Säuredichte.

i die Stromstärke.

D die Stromdichte pro qcm.

% der Mittelwert an Gewichtsprozent Ozon aus mindestens drei gut übereinstimmenden Versuchen.

Betrachtet man den 1. und den 7. Versuch in dieser Tabelle, so sieht man, daß die Ausbeute an Ozon auf nicht weniger als das Zehnfache angestiegen ist. Äußerlich hatte sich die Elektrode insofern verändert, als das anfänglich matte Platin hochglänzend geworden war. Der Versuch 6 gibt die Lösung für dieses zunächst rätselhafte Verhalten der Elektrode. Nachdem wir nämlich mit der Konzentration der Säure bis zu dem spez. Gewicht 1.3 in die Höhe gegangen waren, beobachteten wir, daß ganz kurz nach Stromschluß die Stromstärke beträchtlich zurück-, die Badspannung aber in die Höhe ging, gleichzeitig wurde die vorher großblasige Gasentwicklung schäumend. Die Ausbeute an Ozon, die bei einer Säure von 1.2 spez. Gewicht noch 9.92% (Versuch 5) betragen hatte, ging dabei auf 4.92% zurück. Nach Abschluß der unter Nummer 6 zusammengefaßten Versuche war die Elektrode hochglänzend geworden.

Bei Verwendung der Säure 1.3 wird demnach bei hohen Stromdichten in unmittelbarer Nähe der Elektrode die Säure zu konzentriert, schlechtleitend und vom Strom erhitzt. Dabei wird das Platin etwas angegriffen und poliert.

Dieser Beobachtung, daß das Platin bei Verwendung starker Säure und hoher Stromdichte blank poliert wird und dann viel bessere Ausbeuten gibt haben wir einen großen Teil unserer Fortschritte zu verdanken. Wir haben nämlich bei den späteren Ver-

suchen diesen Kunstgriff stets angewendet und vor Beginn der eigentlichen Bestimmungen die Elektrode immer in Säure von 1.3 spez. Gewicht elektrolytisch poliert.

Die Angreifbarkeit des Platins bei dieser Säuredichte ist auch McLeod nicht entgangen, seine feinen Platindrähtchen wurden dabei sofort abgefressen, während wir aus diesem Übelstand Nutzen zogen.

Wurde die einmal polierte Elektrode nur für Säuren, deren Dichte in der Nähe von 1.1 lag, benutzt, so blieb sie dauernd brauchbar, und erlitt keinen Angriff mehr.

Die Konstruktion der Elektrode 1 war jedoch nicht gerade sehr glücklich, dadurch, daß die Umschmelzung des horizontalen Teiles des Platinrohres so dick ausgefallen war, klemmten sich bei größeren Stromstärken, also höheren Stromdichten, die Gasblasen in dem ringförmigen Raume um das freiliegende Platinstückchen und verursachten schon in einiger Entfernung vom Platin, wohin die Wirkung der Innenkühlung nicht mehr reichte, hohe Stromdichte und damit Erhitzung.

Andererseits blieb das eingeklemmte ozonhaltige Gas auch unnötig lange mit dem metallischen Platin in Berührung, anstatt daß es der zerstörenden Wirkung dieses Metalles so rasch als möglich entzogen worden wäre.

Wir versprachen uns deshalb mehr von einer Elektrode, bei der die Überdeckung des Platins nur in dünner Schicht geschehen war, weil bei dieser die Entfernung der platzversperrenden Gasblasen schneller und leichter erfolgen mußte.

Elektrode 2.

Fig. 5 zeigt die Form der Elektrode 2, welche die oben ange-deutete Verbesserung aufweist. Das freiliegende Platinstückchen war diesmal nur 0.75 mm lang. Die übrigen Abmessungen waren die gleichen. Seine Oberfläche betrug $2\pi \cdot 0.75 \cdot 0.75 = 3.55$ qmm, war also etwas kleiner als bei der Elektrode 1.

Die Elektrode wurde sofort durch mehrstündiges Elektrolysieren mit einer Säure von 1.3 spez. Gewicht „poliert“ und dann erst zur Untersuchung verwendet. Die besten Resultate erhielten wir bei einer Säure vom spez. Gewicht 1.175 bei einer Stromdichte von 21 Amp. pro qcm mit 11.85 Gewichtsproz. Ozon (Tabelle 3). Für

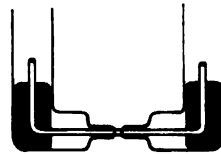


Fig. 5.

Tabelle 8.

Nr.	<i>S</i>	<i>i</i>	<i>D</i>	<i>e</i>	%
1	1.175	0.75	21	8	11.85
2	1.1	1.5	42	12.8	11.10

höhere Stromdichten erwies sich verdünntere Säure als vorteilhafter. Wir erhielten als Mittelwert aus einer Reihe von Bestimmungen bei einer Stromdichte von 42 Amp. pro qcm 11.10 Gewichtsproz. Ozon.

Bei diesen Versuchen wurde, wie bisher, die Anode von innen und das Elektrolysiergefäß von aussen, durch Leitungswasser gekühlt. Die Temperatur des Anodenkühlwassers betrug nach dem Austritt aus der Anode 12° C. Die Elektrolyttemperatur hielt sich auf 13.8° C.

Obwohl sich die Elektrode als sehr dauerhaft erwies, war doch ihre Leistungsfähigkeit nicht viel gröfser als die Elektrode 1.

Durch zahlreiche Untersuchungsreihen, die wir damit ausführten, kamen wir zu der Überzeugung, dafs auch hier noch das ozonhaltige Gas sich zu lange an der Elektrode aufhielt, insbesondere schien es uns schädlich, dafs die von der unteren Seite aufsteigenden Gasblasen an den Seitenflächen vorbeiglichen und so einerseits der katalytischen Zerstörung durch das Platin unterlagen, andererseits dem Strom den Weg versperrten.

Elektrode 3 und 4.

Die Art, wie das Platinröhrchen eingeschmolzen wurde, haben wir nun prinzipiell geändert. Wie man aus Fig. 6 sieht, wurde das

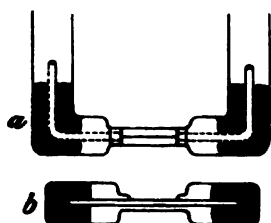


Fig. 6.

Platinröhrchen zunächst in seinem mittleren Teil vollkommen mit einer dünnen Glasschicht überschmolzen. Hierauf feilten wir tangential zum Röhrchen eine seitliche Fläche an so lange, bis wir auf das metallische Platin stießen.

Fig. 6 b ist von oben gesehen und läfst die seitliche Anfeilung des Röhrchens erkennen. Die wirksame Fläche der Elektrode stellte nunmehr einen horizontal verlaufenden Strich aus Platin dar, der auf der Innenseite mit Wasser gekühlt war. Die Gasblasen, welche jetzt in einem breiten Streifen aufstiegen, kamen

bald außer Berührung mit Platin und versperrten dem Elektrolyten den Zutritt nicht mehr.

Die Länge des freiliegenden Platinstriches betrug 6 mm, seine Breite 0.5 mm; die Oberfläche also 3 qmm.

Auch diese Elektrode zeigte sich im Verlauf der Untersuchung noch verbesserungsfähig. Wir beschränken uns darauf, mitzuteilen, daß wir bei einer Säuredichte von 1.075 und einer Stromdichte von ca. 50 Amp. pro qcm 14.4 Gewichtsproz. Ozon erhalten haben.

Wir haben dann die Elektrode von neuem eingeschmolzen und dann so abgefeilt, daß der Platinstrich noch schmaler ausfiel als bisher. Bei der nunmehrigen Elektrode 4 war die Breite des Platinstriches nur noch 0.4 mm, seine Länge blieb 6 mm. Die freiliegende Oberfläche betrug also 2.4 qmm.

Durch Verschmälnerung des Striches verkürzten wir die Berührungszeit des Gases mit dem Platin und verringerten die Temperatursteigerung vor der Elektrode; da durch Verschmälnerung und

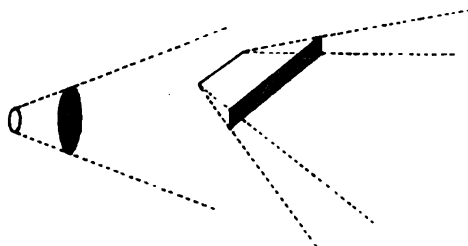


Fig. 7.

Verlängerung der Striche die Oberfläche des mit hoher Stromdichte belasteten Elektrolyten vor der Elektrode vergrößert wird. Denn denken wir uns an Stelle des Platinstriches einen Platinkreis von gleicher Oberfläche, so liegen vor diesem Kreis im Elektrolyten die Punkte gleicher Stromdichte annähernd auf der Peripherie eines Kreises und die kühlende Einwirkung des weniger belasteten Elektrolyten ist ein Minimum. Vor einem Strich liegen die Punkte gleicher Stromdichte auf dem Umfang von Rechtecken oder doch sehr flachen Ellipsen, die Abkühlungsfläche ist hier auf den gleichen Inhalt des Querschnittes bezogen sehr viel günstiger, oder anders ausgedrückt, die Stromlinien nähern sich dem Striche in Form eines flachen Keiles, während sie sich dem Kreise in Form eines Kegels nähern. Die Abkühlungsfläche des Keiles ist natürlich günstiger als die des Kegels. Diese Vorstellung hatte uns schon bei der Konstruktion

der Elektrode 3 (s. Fig. 6) geleitet, ihr Wert zeigte sich nun bei den Ergebnissen mit der verschmälerten Elektrode 4.

Tabelle 4.

Nr.	<i>S</i>	<i>i</i>	<i>D</i>	<i>e</i>	%
1	1.085	1	42	9.8	15.03
2	1.085	1.25	52	10.8	16.55
3	1.085	1.35	56	11.2	16.73
4	1.085	1.39	58	11.3	17.14
5	1.085	1.41	59	11.5	17.13
6	1.085	1.43	60	11.6	16.93
7	1.085	1.5	63	12.4	16.89

Mit dieser Elektrode erhielten wir die besten Resultate bei einer Säure vom spez. Gew. 1.085. Man sieht, daß das Optimum der Stromdichte bei 58 Amp. pro qcm liegt.

Mit Elektrode 1 waren wir bis zu 10.3 %, mit Elektrode 2 bis 11.85 %, mit Elektrode 3 bis zu 14.4 % und jetzt mit Elektrode 4 bis zu 17.14 Gewichtsproz. Ozon gekommen. Die Elektrode erhielt sich unverändert auf dieser Höhe. Wir haben sie mehrere Monate benutzt und keinerlei Abnahme oder Zerstörung bemerkt.

Wie wir eingangs erwähnt haben, ist Mc Lxon mit einem einzigen Versuch über 17 Gewichtsproz. Ozon gekommen. Seine Elektrode verfiel dabei rascher Zerstörung, da sie aus einem feinen Drähtchen bestand und als solches von innen nicht gekühlt war.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war damit erreicht. Wir hatten die Bedingungen gefunden, die uns gestatteten, ebenso hochprozentiges Ozon wie Mc Lxon, aber ohne jegliche Zerstörung der Elektrode darzustellen.

Berlin, I. Chem. Institut der Universität, Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1906.

Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf wässrige Bleiacetatlösungen.

Von

ARTHUR ALTMANN.

I. Beziehungen zwischen Niederschlagsmenge, Konzentration und Temperatur der Bleizuckerlösungen.

Es wurden Temperaturintervalle von je 10° , bzw. schließlich von 50° gewählt, die Fällungen also bei 20° , 30° , 40° , 50° und 100° durchgeführt. Was die Konzentration der Bleizuckerlösungen anbelangt, so wurden sechs verschiedene angewendet und zwar in 1 l Wasser 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ g-Molekül gelöst, also Doppelnormal-, Normal- u. s. w. Lösungen verwendet, sämtliche sechs Konzentrationen für alle fünf Temperaturen.

Versuchsordnung. Das der Stahlflasche entströmende, gewaschene und getrocknete Kohlendioxyd wurde in die Bleizuckerlösung eingeleitet, welche (zu gleichen Teilen) in zwei Bechergläser gefüllt war; diese letzteren standen zur Konstanthaltung der Temperatur in einem Thermostaten, dessen Regulator auf die betreffende Temperatur eingestellt war. Bei den niederen Temperaturen, also 20° und 30° , konnten die Bechergläser offen bleiben, ohne daß die Konzentration der Lösungen in erheblicher Weise beeinflusst worden wäre, darüber hinaus zeigte sich sehr merkliche Verdunstung und es wurden daher Luftkühler angewendet, die Bechergläser durch Erlenmeyerkolben ersetzt, diese mit doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen, in deren Bohrungen einerseits die Gaszuleitungsröhrchen, andererseits als Luftkühler ca. 1 m lange Glasröhren steckten. Nach einer entsprechend langen Einwirkung des Kohlendioxyds wurde dessen Strom unterbrochen, die Niederschläge rasch abfiltriert, gut gewaschen, getrocknet, in Porzellantiegeln schwach geglüht und als Bleioxyd PbO gewogen.

Es wurden stets zwei Fällungen mit Lösungen der gleichen Konzentration gleichzeitig durchgeführt, also immer unter gleichen Umständen gearbeitet, um eine möglichst grofse Genauigkeit zu erzielen. —

Bei den Fällungen der Bleizuckerlösung bei 100° wurde der Apparat in der Weise abgeändert, dafs statt des Thermostaten ein Wasserbad mit konstantem Niveau und als Fällungsgefäfse Cylinder von ca. 200 ccm Inhalt verwendet wurden, die mit Pfropfen verschlossen und mit Rückflufswasserkühlern versehen waren, um eine Änderung der Konzentration der Bleizuckerlösung infolge der Verdampfung hintanzuhalten.

Was die Dauer des Einleitens des Kohlendioxydstromes anlangt, so wurde letzterer erst dann unterbrochen, wenn sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hatte und die Flüssigkeit keine Trübung mehr zeigte, was nach Temperatur und Konzentration der Lösung natürlich verschieden war ($2\frac{1}{2}$ —5 Stunden).

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse übersichtlich zusammengestellt.

Die Versuchsreihe bei 20° .

Volumen der zu fällenden Lösung	Konzentration	Gelöstes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Der Niederschlag ergab nach d. Glühen g PbO	Es werden dem- nach gefällt % $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Im Mittel %
50 ccm	doppelt normal	18.951	$\left\{ \begin{array}{l} 8.6804 \\ 8.5978^1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 32.64 \\ 32.42 \end{array} \right.$	32.53
50 „	normal	9.4755	$\left\{ \begin{array}{l} 2.7445 \\ 2.7888 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 49.86 \\ 49.25 \end{array} \right.$	49.30
100 „	$\frac{1}{2}$ -norm.	9.4755	$\left\{ \begin{array}{l} 8.7267 \\ 8.6745 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 67.02 \\ 66.08 \end{array} \right.$	66.50
100 „	$\frac{1}{4}$ -norm.	4.7377 ₅	$\left\{ \begin{array}{l} 2.0264 \\ 2.0065 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72.89 \\ 72.19 \end{array} \right.$	72.54
100 „	$\frac{1}{5}$ -norm.	8.7902	$\left\{ \begin{array}{l} 1.6529 \\ 1.6467 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74.82 \\ 74.04 \end{array} \right.$	74.18
100 „	$\frac{1}{50}$ -norm.	0.8790	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1724 \\ 0.1712 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 77.62 \\ 76.97 \end{array} \right.$	77.28

¹ Ich möchte zu diesen Resultaten bemerken, dafs trotz der ganz gleichen Umstände, unter denen, wie schon früher geschildert, die Fällungen vorgenommen wurden, sich häufig ziemlich auffällige Differenzen zwischen den so gefundenen Zahlen (bis über 1 %!) zeigten, ohne dafs hierfür eine Erklärung zu finden gewesen wäre.

Die Versuchsreihe bei 30°.

Volumen der zu fällenden Lösung	Konzentration	Gelöstes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $8\text{H}_2\text{O}$	Der Nieder- schlag ergab nach d. Glühen g PbO	Es werden dem- nach gefällt %, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $8\text{H}_2\text{O}$	Im Mittel %
50 ccm	doppelt normal	18.951	{ 3.0502 3.0077	27.43 27.05	27.24
50 "	normal	9.4755	{ 2.3029 2.3097	41.42 41.54	41.48
100 "	$\frac{1}{2}$ -norm.	9.4755	{ 3.4755 3.4150	62.50 61.42	61.96
100 "	$\frac{1}{4}$ -norm.	4.7377 ₅	{ 1.9343 1.9190	69.58 69.02	69.30
100 "	$\frac{1}{5}$ -norm.	3.7902	{ 1.5730 1.5518	70.72 69.77	70.25
100 "	$\frac{1}{50}$ -norm.	0.3790	{ 0.1602 0.1599 0.1598	72.01 71.89 71.85	71.92

Die Versuchsreihe bei 40°.

50 ccm	doppelt normal	18.951	{ 2.9679 2.9183	26.69 26.24	26.46 ₅
100 "	normal	9.4755	{ 2.5916 2.5759	46.61 46.38	46.47
100 "	$\frac{1}{2}$ -norm.	9.4755	{ 3.2136 3.1826	57.80 57.24	57.52
100 "	$\frac{1}{4}$ -norm.	4.7377 ₅	{ 1.8530 1.8526	66.66 66.64	66.65
100 "	$\frac{1}{5}$ -norm.	3.7902	{ 1.5368 1.5354 1.5348	69.10 69.03 ₅ 69.01	69.05
100 "	$\frac{1}{50}$ -norm.	0.3790	{ 0.1604 0.1600	72.12 71.98	72.05

Die Versuchsreihe bei 50°.

50 ccm	doppelt normal	18.951	{ 2.7263 2.6910	24.51, 24.20	24.36
50 "	normal	9.4755	{ 2.2634 2.2257	40.71 40.08	40.37
100 "	$\frac{1}{2}$ -norm.	9.4755	{ 2.7335 2.7556	49.16 49.56	49.36
100 "	$\frac{1}{4}$ -norm.	4.7377 ₅	{ 1.7043 1.6925	61.30 60.88	61.09
100 "	$\frac{1}{5}$ -norm.	3.7902	{ 1.4407 1.4247	64.78 64.06	64.42
100 "	$\frac{1}{50}$ -norm.	0.3790	{ 0.1549 0.1543	69.65 69.37	69.51

Die Versuchsreihe bei 100°.

Volumen der zu fällenden Lösung	Konzentration	Gelöstes $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Der Niederschlag ergab nach d. Glühen g PbO	Es werden lemnach gefällt % $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + $3\text{H}_2\text{O}$	Im Mittel %
50 ccm	doppelt normal	18.951	{ 0.7567 0.6494	6.80 5.84	6.33
50 „	normal	9.4755	{ 0.7011 0.6688	12.61 11.98	12.27
100 „	$\frac{1}{2}$ -norm.	9.4755	{ 1.3188 1.2601	23.71 22.77	23.25
100 „	$\frac{1}{4}$ -norm.	4.7877 ₆	{ 0.9110 0.8821	32.77 31.73	32.25
100 „	$\frac{1}{5}$ -norm.	3.7902	{ 0.7773 0.7706	34.95 34.65	34.80
100 „	$\frac{1}{50}$ -norm.	0.3790	{ 0.1098 0.1062	48.74 47.76	48.25

Zur Untersuchung der Beeinflussung vorstehender Resultate durch die Löslichkeit des gefällten Bleikarbonats in dem mit CO_2 gesättigten Wasser wurden einige diesbezügliche Versuche angestellt.

1. 5 g Bleikarbonat wurden in 50 ccm Wasser, dem 1 ccm Essigsäure (ca. 5%ig) zugesetzt war, suspendiert und CO_2 durchgeleitet. Nach dem Abfiltrieren und Waschen wurde das Filtrat eingedampft, schwach geglüht und das Bleioxyd gewogen. Auf diese Weise fanden sich $0.0402 \text{ g} = 0.8\% \text{ PbCO}_3$ gelöst.

2. 0.5 g Bleikarbonat wurden in 100 ccm Wasser, dem 0.5 ccm Essigsäure zugesetzt war, suspendiert und wie früher behandelt. Unter diesen Umständen erwiesen sich $0.023 \text{ g} = 4.6\% \text{ gelöst}$.

Beide Versuche wurden mit Wasser von Zimmertemperatur ausgeführt; bei höherer Temperatur wird die Löslichkeit des Bleikarbonats in dem mit CO_2 gesättigten Wasser sich kaum wesentlich von dem Werte unterscheiden, den FRESSENIUS¹ für reines Wasser fand: 1 Teil PbCO_3 löst sich in 50551 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur. —

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen (und nach den letztbeschriebenen Versuchen korrigierten) Resultate übersichtlich zusammengestellt.

¹ Ann. Pharm. 59, 124.

Temp.	Doppelt-norm. Lsg.	Normale Lösung	$\frac{1}{2}$ -norm. Lösung	$\frac{1}{4}$ -norm. Lösung	$\frac{1}{5}$ -norm. Lösung	$\frac{1}{100}$ -norm. Lösung
20°	32.80 %	49.68 %	67.11 %	73.12 %	77.02 %	80.21 %
30	27.24	41.48	61.96	69.30	70.25	77.24
40	26.47	46.47	57.52	66.65	69.04	71.92
50	24.86	40.37	49.86	61.09	64.42	69.52
100	6.32	12.27	23.25	32.25	34.80	48.25

II. Über die Zusammensetzung der unter verschiedenen Umständen gefällten Bleikarbonate.

Ältere Untersuchungen. Die bezüglich der Zusammensetzung des holländischen und des französischen Bleiweißes früher¹ angenommene Verschiedenheit beseitigte HOCHSTETTER,² indem er nachwies, daß sowohl das eine wie das andere Bleiweiß die Zusammensetzung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ besitze. Zugleich bewies er experimentell, daß das neutrale Karbonat sich nur aus einer neutralen essigsauren Bleilösung und bei Überschuß von CO_2 bilden kann.

Fällt man Bleizuckerlösungen mit überschüssigen kohlensauren Alkalien, so bildet sich, wie allgemein angenommen wurde, neutrales Bleikarbonat. LEFORT³ wies nun nach, daß dies nur dann der Fall sei, wenn man die Fällung in der Kälte vornimmt, daß sich dagegen aus der siedenden Bleizuckerlösung das basische Salz $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ausscheidet.

Auch H. ROSE⁴ kam bei seinen Arbeiten „Über den Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen“ zu einem ähnlichen Ergebnis; er fand, daß „durch Wasser (aus den meisten Metallkarbonaten) um so mehr CO_2 ausgetrieben wird, je verdünnter die Auflösungen sind und je höher die Temperatur bei der Fällung ist“ — eine Tatsache, die sich durch die moderne Theorie der Hydrolyse in befriedigender Weise erklären läßt.

Die Hydrolyse der Bleizuckerlösungen.

Aus dem Umstand, daß sowohl Säure als Base des Bleizuckers schwach sind, d. h. geringe Ionisierungstendenz haben, ist sofort zu

¹ GEIGERS Handbuch d. Pharm. 1 (1833), 706.

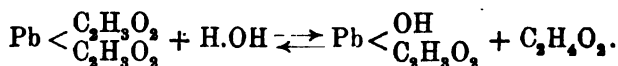
² Journ. prakt. Chem. 26, 338.

³ Jahrb. f. prakt. Pharm. [3] 15, 26.

⁴ Pogg. Ann. 86, 64.

folgern, daß hier die Hydrolyse einen merklichen Grad erreichen muß. Eine der Wirkungen derselben ist die amphotere Reaktion der Bleizuckerlösungen, eine Tatsache, über die sich meines Wissens in keinem der großen Handbücher der organischen Chemie eine Andeutung findet; die verschiedenen Autoren geben teils saure, teils basische (MORVEAU) Reaktion an. Wird jedoch ein empfindliches Lackmuspapier mit einem Tropfen der Lösung befeuchtet, so läßt sich eine deutliche Bläuung wahrnehmen. Bei Anwendung von blauem Lackmuspapier tritt die saure Reaktion etwas stärker auf. Selbst ganz frischer Bleizucker, der stark nach Essigsäure roch, zeigte deutlich wahrnehmbar die basische Reaktion und solcher, der einige Zeit im Pulverglase sich befand und den Geruch nicht mehr aufwies, liefs sie noch stärker erkennen. Wurden verdünnte Lösungen verwendet und fast auf Siedetemperatur gebracht, dann wurden, wie ja infolge der Tatsache der mit der Verdünnung und Temperatur wachsenden hydrolytischen Spaltung erwartet werden konnte, beide Reaktionen besonders schön erhalten. —

Es ist nun aber weiters denkbar, daß unter günstigen Umständen (entsprechender Konzentration und höherer Temperatur) die Hydrolyse so weit geht, daß sich eine größere Menge nicht ionisierter Essigsäure in der Lösung bildet und an Stelle des Essigsäure- das Hydroxylanion eintritt, so daß also basisches Bleiacetat neben der Essigsäure entsteht, etwa folgender Gleichung entsprechend:



Für die Richtigkeit dieses Schlusses spricht eine Beobachtung von VOELCKEL,¹ wonach eine Bleizuckerlösung bei längerem Kochen so alkalisch wird, daß sie ein stark gerötetes Lakmuspapier bläut.

Die Verfolgung der Tatsache in der Richtung, ob diese hydrolytische Spaltung weit genug gehe, um aus einer siedenden Bleizuckerlösung mittels CO₂ ein basisches Karbonat zu fällen, soll nun den Inhalt dieses Teiles der vorliegenden Arbeit bilden.

Experimentelles. Das angewandte Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung der Karbonate bestand darin, daß das Bleiacetat bei bestimmter Temperatur in der auf S. 219 beschriebenen Weise gefällt, der Niederschlag sorgfältig gewaschen und hierauf der

¹ Pogg. Ann. 58.

Trocknung unterworfen wurde. Letztere wurde bei 100° und im Vakuum vorgenommen und zu diesem Zweck der HABERMANNsche Trockenapparat benützt, in der Weise, daß zur vollständigen Abhaltung von CO_2 zwischen dem Rohr, welches das mit dem Karbonat beschickte Schiffchen barg, und der Luftpumpe ein Chlorcalcium-, dann ein Natronkalk- und schließlic wieder ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet war. War Gewichtskonstanz eingetreten, so wurde die Analyse in der gewöhnlichen Weise durch Glühen und Absorption des CO_2 und event. Wassers durch Natronkalk und Chlorcalcium durchgeführt. In den Fällen 1 und 2 wurde einfach nur der Gewichtsverlust durch das Glühen bestimmt, das erhaltene PbO auf PbCO_3 umgerechnet und mit der Einwage an Karbonat verglichen.

Es folgen nun die erhaltenen Resultate.

Nr.	Konzentration	Temp.	Einwage an Bleikarbonat	g PbO nach dem Glühen	Letzteres auf PbCO_3 umgerechnet, ergibt	Der Niederschlag somit aus
1	$\frac{1}{8}$ -norm.	20°	3.1735 g	2.6508	3.1744	PbCO_3
2	„	50	1.4781	1.2295	1.4721,	PbCO_3

Nun wurde an die Fällung bei 100° geschritten. Die doppelt-normale Lösung wurde im Wasserbade (mit konstantem Niveau) bei aufgesetztem Rückflußkühler einige Zeit auf 100° erhitzt und hierauf der CO_2 -Strom durchgeleitet. Eine Probe des Niederschlages zeigte sich unter dem Mikroskop als aus lauter Kristallen bestehend, rhombisch, von prismatischem Habitus, wie sie für das natürlich vorkommende Weißbleierz angegeben werden.

Nr.	Konzentration	Temp.	Einwage an Bleikarbonat	g PbO nach dem Glühen	Letzteres auf PbCO_3 umgerechnet	Der Niederschlag besteht somit aus
3	doppelt-normal	100°	2.1446	1.7908	2.1443	PbCO_3
4	$\frac{1}{8}$ -norm.	100	0.9033	0.7544	0.9033	PbCO_3

Eine Wiederholung dieser beiden Versuche ergab analoge Resultate.

Nun wurden die Bleizuckerlösungen bei der Siedetemperatur ohne Anwendung des Rückfluskkühlers eine zeitlang erhitzt, um die infolge der Hydrolyse gebildete Essigsäure abzdampfen, und dann mit CO_2 gefällt.

Es ergab die Analyse folgende Resultate.

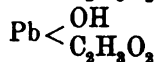
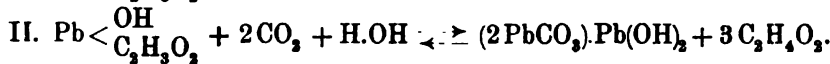
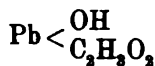
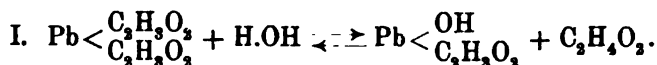
Nr.	Ausgangs-konzentr.	Einwage an Blei-karbonat	Rück-stand an PbO	Gewichtszunahme d. CaCl_2 -Rohres	d. Natron-kalkrohr.	Das ergibt eine Zu-sammen-setzung	ent-sprechend
5	$\frac{1}{5}$ -norm.	0.5123 g	0.4425 g	0.0105 g	0.0590 g	$\begin{cases} \text{PbO} & 86.37\% \\ \text{H}_2\text{O} & 2.05 \\ \text{CO}_2 & 11.51 \end{cases}$	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
6	„	1.2460	1.0750	0.0280	0.1424	$\begin{cases} \text{PbO} & 86.27 \\ \text{H}_2\text{O} & 2.24 \\ \text{CO}_2 & 11.43 \end{cases}$	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
7	doppelt normal	0.9618	0.8104	0.0038	0.1478	$\begin{cases} \text{PbO} & 84.26 \\ \text{H}_2\text{O} & 0.39 \\ \text{CO}_2 & 15.36 \end{cases}$	} keiner be-stimmten molekul. GröÙe
8	„	1.3698	1.1617	0.0180	0.1902	$\begin{cases} \text{PbO} & 84.80 \\ \text{H}_2\text{O} & 1.31 \\ \text{CO}_2 & 13.88 \end{cases}$	

Was das mikroskopische Aussehen der Niederschläge anlangt, so erwies sich Nr. 3 und 4 als aus lauter sehr kleinen, durchsichtigen, meist unregelmäßigen Blättchen, von denen einige hexagonal waren, bestehend; 7 und 8 zeigte ein Gemenge der bei 1.2 und bei 5.6 beobachteten Kristalle und Blättchen, welch letztere jedoch vorwogen.

Dieser Umstand, besonders aber die Analysen erweisen, dafs aus konzentrierten Lösungen wechselnde Mengen von PbCO_3 und $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ gefällt werden.

Der oben erwähnte Umstand, dafs das basische Karbonat in Form von kleinen Blättchen niederfalle, deckt sich mit der Beobachtung von PHILLIPS, dafs „das heifßgefällte Bleikarbonat aus sehr kleinen, sechsseitigen Tafeln“ bestehe. Die ausgeführten Analysen lassen aber keinen Zweifel, dafs es sich bei den Blättchen nicht, wie PHILLIPS angibt, um PbCO_3 , sondern um das basische Karbonat $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ handelt. —

Die Vorgänge in der Lösung hätten wir uns etwa folgendermaßen vorzustellen: (Der erste Prozeß, welcher die Hydrolyse des neutralen Bleiacetats veranschaulicht, wurde bereits auf S. 224 dargestellt und sei hier nochmals wiedergegeben:



Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurden im ersten Hauptteil der Arbeit die Beziehungen der Niederschlagsmenge an Bleikarbonat zu Temperatur und Konzentration der Bleizuckerlösungen untersucht und gefunden, daß die Fällungen mit abnehmender Konzentration stets wachsen, nicht so regelmäßig aber mit abnehmender Temperatur.

Im zweiten Hauptteile wurden die Bedingungen festgestellt, unter welchen die Einwirkung von CO_2 auf Bleizuckerlösungen zur Abscheidung von basischem Bleikarbonat führt. Es wurde gezeigt, daß das neutrale Karbonat nur bei größerer Konzentration gefällt, hingegen bei hinreichender Verdünnung und bei entsprechender Temperatur (nahe dem Siedepunkte) das basische Karbonat $2\text{PbCO}_3.\text{Pb(OH)}_2$ erhalten wird.

Bei Anwendung der hohen Temperatur und großen Konzentration fällt ein wechselndes Gemenge von neutralem und basischem Karbonat aus.

Daneben wurde festgestellt, daß Bleizuckerlegierungen amphoter reagieren.

Die im vorstehenden behandelte Methode der Erzeugung von basischem Bleikarbonat stimmt im Prinzip mit der THÉNARDSchen sogen. französischen Methode der Bleiweißherzeugung überein: hier wie dort wird zuerst das neutrale Bleiacetat in basisches umgewandelt und daraus durch CO_2 das Bleiweiß gefällt. Eine Verschiedenheit besteht nur in den Mitteln, die zur Basischmachung des Bleizuckers angewendet werden. Während THÉNARD Bleiglätte in Bleizuckerlösung auflöst, wird hier durch hydrolytische Spaltung unter Zuhilfenahme der höheren Temperatur und Verdünnung derselbe Zweck erreicht. Einer Verwertung dieses Prozesses in der Praxis dürfte die Höhe der Produktionskosten und vielleicht auch die durchsichtige, kristallinische Beschaffenheit des gefällten Bleiweißes im Wege stehen. —

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. HABERMANN, für die Anregung zu derselben und das liebenswürdige Entgegenkommen, das er deren Ausführung stets zeigte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Brünn, Chemisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1906.

Druckfehler in Bd. 51. 1906. S. 132—157.

In Fig. 1 S. 132 ist der Doppelpfeil von 69.5 nach rechts bis zur Linie *ED* zu verlängern.

S. 135 KENDRICK statt HENDRICK.

S. 139 letzte Zeile kryohydratischen statt kryohydratischen.

S. 148 in Tabelle 4 bei *R* für *a K*, nicht 17.5 sondern 1.5.

S. 146 u. 147 sind in der 4 Zeile die Buchstaben *a* und *b* zu vertauschen.

S. 148 u. 149 in der Figur 10 u. 11 Pentacalciumsulfat statt Pentacalcium-sulfat.

S. 148 in Fig. 10 Chlorkalium statt Chlokalium.

S. 150 Zeile 9 von unten *T* statt *S*.

S. 150 Zeile 3 von unten 16.5 MgCl_2 ; 18.5 MgSO_4 statt 28 MgCl_2 ; 19 MgSO_4 .

E. JÄNECKE

(3685)

V = 350



Abb. 1

(3681)

V = 350

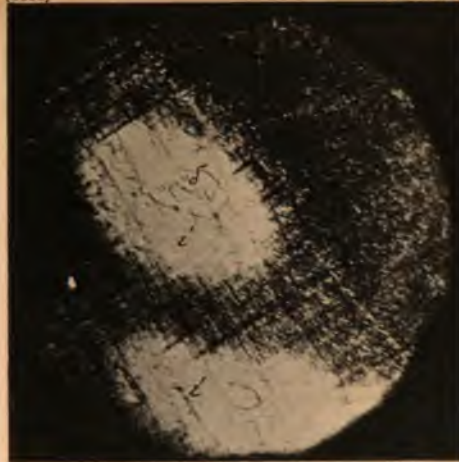


Abb. 2

(3686)

V = 350



Abb. 3

(3668)

V = 350



Abb. 4

(3647)

V = 350



Abb. 5

(4020)

V = 350



Abb. 6

(3652)

V = 350



Abb. 7

(3675)

V = 350

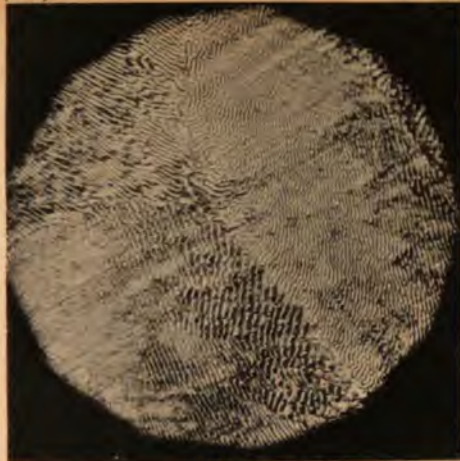


Abb. 8

(3695)

V = 117



Abb. 9

(3665)

V = 117

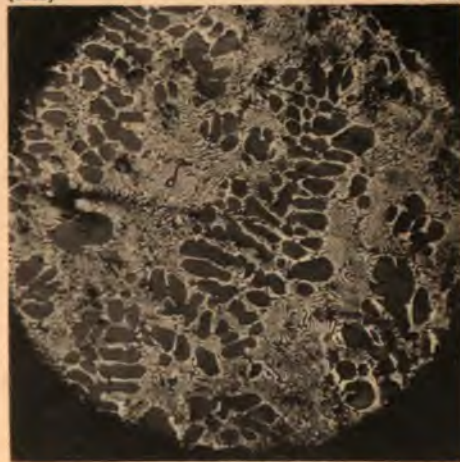


Abb. 10

(3664)

V = 350



Abb. 11

(3701)

V = 350



Abb. 12

(3734)

V = 350

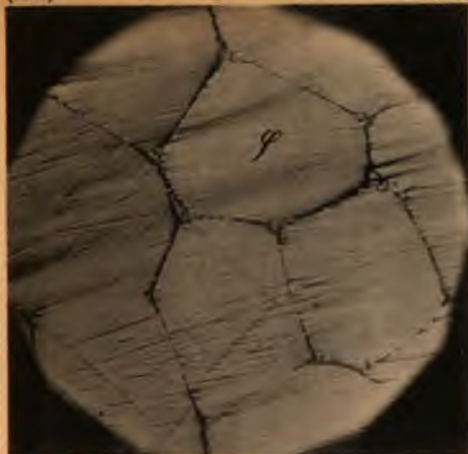


Abb. 13

(3710)

V = 350



Abb. 15

(3706)

V = 350

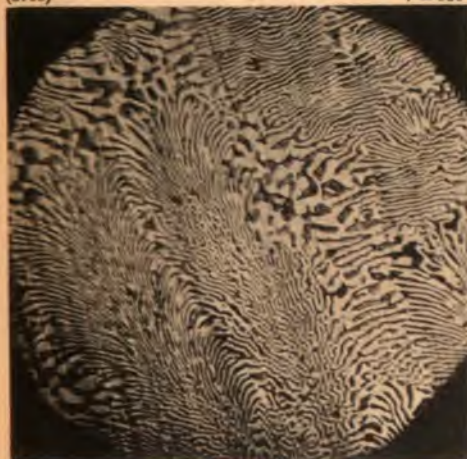


Abb. 16

(3709)

V = 350



Abb. 17

(2969)

V = 123



Abb. 18

(2970)

V = 123

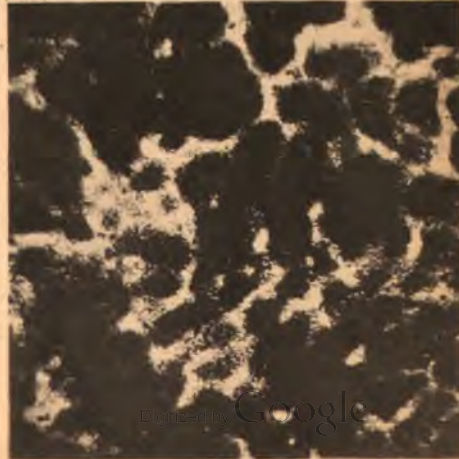


Abb. 19

11 (6×9)

V = 4

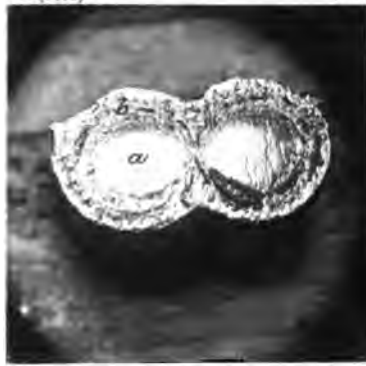


Abb. 14

Bemerkungen zu den Tafeln.

Abkürzung: v = lineare Vergrößerung, bei der die Aufnahme erfolgte.

1' k $\frac{1}{13}$ a.m. Ätzung mit ammoniakalischer Kupferammoniumchloridlösung (1 Minute).1' k $\frac{1}{13}$ Ätzung mit Kupferammoniumchloridlösung (1 Minute).

Abb.	Tafel	Nr. der Schmelze	v =	Ätzung	Phosphor in %	Bemerkungen
1	III	186	350	1' k $\frac{1}{13}$ a.m.	0.25	Im Ofen der langsamen Abkühlung überlassen.
2	"	184	350	"	0.5	Dasselbe.
3	"	188	350	"	0.75	Bei 710° C in Wasser abgeschreckt.
4	"	172	350	"	0.67	{ s = Kupferkristalliten. δ = Eutektikum.
5	"	170	350	darauf angelass.	1.84	Dasselbe.
6	"	173	350	"	2.76	Dasselbe.
7	IV	175 b	350	"	7.13	Dasselbe.
8	"	177 bU	350	"	8.16	Reines Eutektikum δ.
9	"	205 m	117	"	8.20	Dasselbe.
10	"	Brdt.	117	"	9.73	Phosphidkristalle φ im Eutektikum δ.
11	"	"	350	"	10.25	Dasselbe.
12	"	202	350	"	13.54	Dasselbe.
13	V	238	117	"	14.0	Phosphid φ, darin dünne Adern des Eutektikums δ.
14	VI	175 a	4	"	b = 16.4% P.	Kupferkern a von Phosphid b umgeben.
15	V	205°	350	"	9.06	Phosphidkristalle im Eutektikum (obere Schicht).
16	"	205 m	350	"	8.20	Eutektikum (mittlere Schicht).
17	"	205 u	350	"	7.25	Kupferkristalliten im Eutektikum (untere Schicht).
18	"	—	123	1' k $\frac{1}{13}$	1.78	Thomashitze zu Anfang der Nachblasezeit.
19	"	—	123	"	1.22	Thomashitze während der Nachblasezeit.

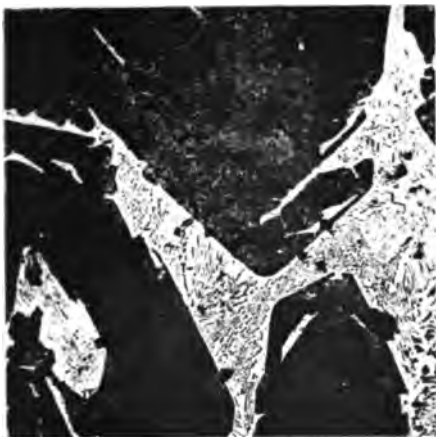


Fig. 1.
29% V. 50.



Fig. 2.
22% V. 150.



Fig. 3.
22% V. 120.

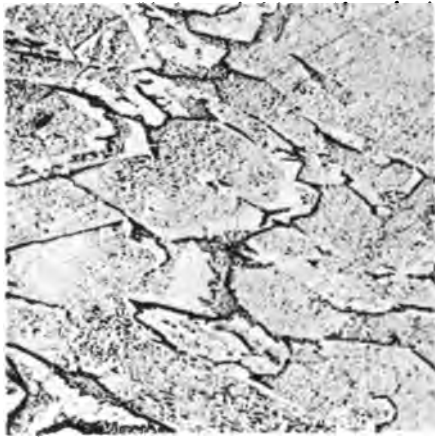


Fig. 4.
16,20% V. 60.

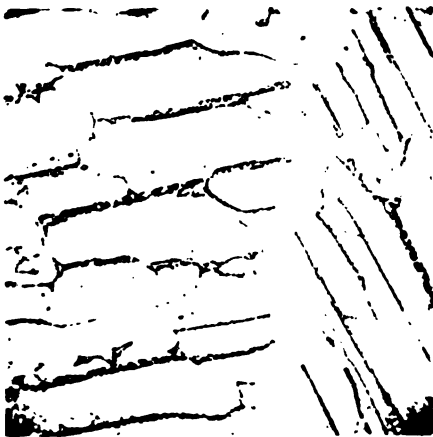


Fig. 5.
14,8% V. 50.

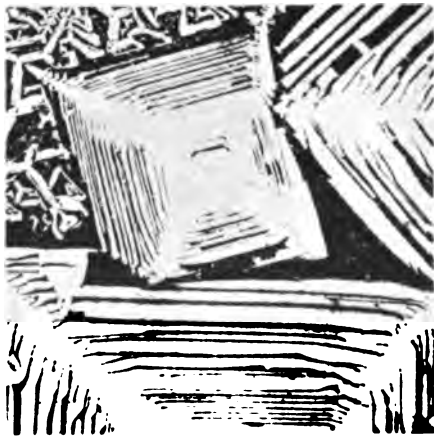


Fig. 6.
9,5% V. 50.

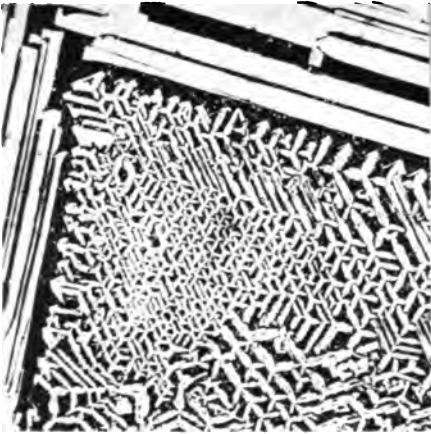


Fig. 7.
9,5% V. 50.



Fig. 8.
8,5% V. 50.



Fig. 9.
8,5% V. 50.

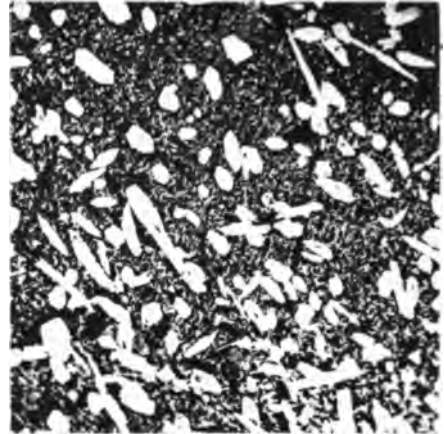


Fig. 10.
6% V. 60.

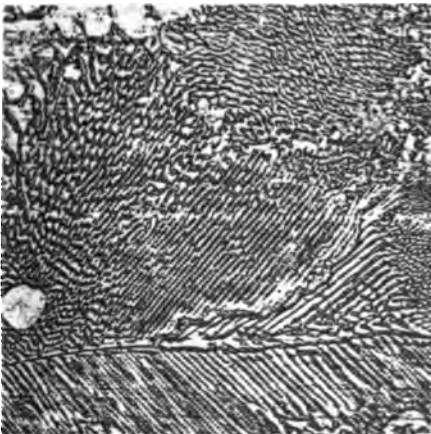


Fig. 11.
5,5% V. 130.

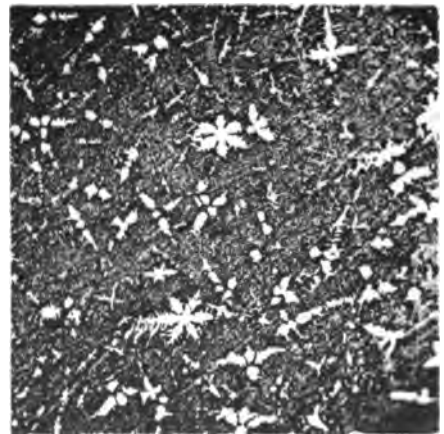


Fig. 12.
4,8% V. 50.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Soeben erschien:

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

G. Tammann

in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.

Preis M. 9.—.

Ein Prospekt mit Inhaltsverzeichnis ist diesem Heft beigelegt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÖSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 5. Februar 1907. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 3.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Franz Fischer und Karl Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. Zweiter Teil. Mit 10 Figuren im Text. (21. November 1906.)	229
Otto Ruff, Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs. Mit 2 Figuren im Text. (10. Dezember 1906)	256
K. van Emster, Über Dichte und Prozentgehalt wässeriger Überchlorsäurelösungen. Mit 1 Figur im Text. (27. November 1906.)	270
Seth E. Moody, Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten. Mit 1 Figur im Text. (27. November 1906.)	281
Seth E. Moody, Die jodometrische Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen. Mit 1 Figur im Text. (2. Dezember 1906.)	286
F. A. Gooch und M. A. Phelps, Die Trennung des Arsens vom Kupfer als Ammonium-Magnesium-Arseniat. (2. Dezember 1906.)	292
H. v. Wartenberg, Über das Cyan-, Cyanwasserstoff- und Acetylen-gleichgewicht. Mit 3 Figuren im Text. (2. Dezember 1906.)	299
Arthur Müller, Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxyd-hydrat. (18. Dezember 1906.)	316
K. Buch, Die Zersetzung des Dicalciumphosphats durch Wasser. Mit 1 Figur im Text. (13. Dezember 1906.)	325
Albert Hileman, Die jodometrische Bestimmung von Fluor. (2. Dezember 1906.)	342

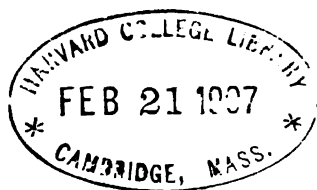
Dieses Heft ist ausgegeben am 5. Februar 1907.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 29. Januar 1907):

- Thomas F. Rutter, Beiträge zur Kenntnis der Vanadinverbindungen. (18. Januar 1907.)
- Otto Holmberg, Über die Darstellung von reinem Neodymoxyd und über zwei neue Methoden zur Trennung seltener Erden. (18. Januar 1907.)
- Boris N. Menshutkin, Über die Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit Aldehyden, Ketonen und Acetalen. (23. Januar 1907.)
- C. Engler und H. Sieveking, Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente. (26. Januar 1907.)
- A. Stoffel, Untersuchungen über binäre und ternäre Legierungen von Zinn, Blei, Wismut und Cadmium. (26. Januar 1907.)
- Eugen Spitalsky, Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. (28. Januar 1907.)
- Kurt Lewkonja, Über Blei-Thallium-Legierungen. XL. (29. Januar 1907.)
- G. J. Petrenko, Über die Legierungen des Silbers mit Blei. XLI. (29. Januar 1907.)
- G. J. Petrenko, Über die Legierungen des Silbers mit den Metallen der Eisengruppe. XLII. (29. Januar 1907.)
- E. Rudolfi, Die Silizide des Kupfers. XLIII. (29. Januar 1907.)
- J. Koppel und R. Blumenthal, Gleichgewichte im System $K_2O - CrO_3 - H$ (29. Januar 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse.

Von

FRANZ FISCHER und KARL MASSENEZ.

Zweiter Teil.

Mit 10 Figuren im Text.

Andere Versuchsbedingungen.

Wir haben uns zunächst vergewissert, ob die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch die Glaswollpfropfen vorteilhaft ist oder ob ohne Trennung bessere Resultate erreicht werden. Wir haben zu diesem Zwecke die Anode in ein becherförmiges Glasgefäß, welches den Elektrolyten und eine zylinderförmige Bleikathode enthielt, eingehängt. Das Glasgefäß enthielt zur besseren Kühlung eine wasserdurchflossene Glasspirale und stand in fließendem Wasser. Die Anode war wie bisher durch Wasserdurchfluß gekühlt. Wir sind hierbei nur bis zu 14 Gewichtsproz. Ozon gekommen und schieben dies dem Umstande zu, daß die Lösung in der Nähe der Anode nicht dauernd an Ozon gesättigt blieb, weil es an die Kathode gelangte und dort reduziert, beziehungsweise durch die Wasserstoffentwicklung aus der Lösung entfernt wurde. Auch mögen die im Anodenraum auftretenden Oxydationsprodukte der Schwefelsäure nicht ihre Maximalkonzentration erreicht haben, da sie an der Kathode der Reduktion unterlagen und infolgedessen an der Anode auf Kosten des Ozons immer wieder neu gebildet wurden. Wir sind deshalb wieder zu unserem alten Apparat zurückgekehrt, der vor allem den großen Vorteil besitzt, daß man beim Arbeiten in keiner Weise durch Ozongeruch belästigt wird.

Man könnte sich nun denken, daß man höhere Stromdichte und vielleicht damit höhere Ausbeuten an Ozon erreichen würde, wenn man diese hohen Stromdichten nicht in Form eines kontinuier-

lichen Stromes, sondern nur in kurz aufeinander folgenden Stößen anwendet, dann hatte die Elektrode und der Elektrolyt immer wieder Zeit, sich abzukühlen.

Tabelle 5.

Nr.	<i>S</i>	<i>i</i> Mittel	<i>i</i> Max.	<i>D</i> Max.	%
1	1.1	1.5	1.75	72.5	15.88
2	1.1	1.5	2.5	104	16.94
3	1.1	1.5	> 5	> 210	17.19

Wir schalteten einen Quecksilberturbinenunterbrecher in den Stromkreis und regulierten die Stromstärke so, daß wir eine mittlere Stromstärke von 1.5 Amp. erhielten. Beim Versuch 1 der Tabelle 5 war keiner der 10 Kontakzapfen der Turbinenunterbrecher isoliert. Während einer Umdrehung der Turbine fanden also 10 Stromstöße statt und jeder von diesen Stößen besaß eine Stärke von 1.75 Amp. Die zugehörige Stromdichte war 72.5 Amp. pro qcm.

Beim Versuch 2 war die Hälfte der Zapfen isoliert, eine Umdrehung brachte also nur 5 Stromstöße, die maximale Stromstärke betrug 2.5 Amp., die maximale Stromdichte 104 Amp. pro qcm. Bei Versuch 3 waren 9 Zapfen isoliert, eine Umdrehung lieferte nur einen Stromstoß, die maximale Stromstärke war größer als 5 Amp. und die maximale Stromdichte größer als 210 Amp.

Im günstigsten Falle erreichten wir 17.19 Gewichtsproz., also nur unwesentlich mehr, als wir bei 1.5 Amp. im Versuch 7 der Tabelle 4 erhalten haben. Man sieht hieraus, daß bei schneller Aufeinanderfolge der Stromstöße nicht die jeweilige maximale Stromdichte, sondern die mittlere Stromdichte für den Erfolg maßgebend ist. Nachdem uns also weder eine Veränderung des Elektrolyseapparates noch die Anwendung von Stromstößen Fortschritte gebracht hatten, wandten wir unsere Bemühungen von neuem der Elektrode zu.

Elektrode 5.

Um die freiliegende Platinoberfläche möglichst schmal und lang zu gestalten, und so in der Richtung der an Fig. 7 geknüpften Überlegungen vorzugehen, haben wir auf einem Platinröhrchen 15 Scheibchen aus Platinfolie auf die Strecke von 1 cm verteilt aufreihen lassen und mit Gold angelötet. Der Durchmesser der Scheibchen betrug nur 2.5 mm, ihre Dicke 0.02 mm, der Abstand der Scheibchen

untereinander war annähernd 0.75 mm. Das Röhrchen samt den Scheibchen wurde dann in Bleiglas eingeschmolzen, wobei wir darauf achteten, daß sämtliche Zwischenräume zwischen den Scheibchen vollständig mit Glas ausgefüllt waren (siehe Fig. 8), Platin lag also nirgends frei. Dann haben wir eine sattelförmige Fläche über das Röhrchen weg so weit abgefeilt, daß 13 von den Scheibchen mit je ein Drittel ihrer Peripherie freilagen. Es wurde dabei noch so viel von den Scheibchen und ihrer Glaszwischenlage abgefeilt, daß ihr



Fig. 8.

Radius von $\frac{2.5}{2} = 1.25$ auf 0.9 mm zurückging. Die freie Platin-
oberfläche betrug demnach $13 \cdot 2\pi \cdot 0.9 \cdot 0.02 \cdot \frac{1}{3} = 0.49$ qmm.

Die Elektrode wurde zunächst 6 Stunden in Säure vom spez. Gewicht 1.3 poliert und dann untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Nr.	S	i	D	e	%
1	1.085	0.5	102	5.2	9.39
2	1.085	0.75	158	5.85	11.55
3	1.085	1	205	6.4	13.72
4	1.085	1.25	255	7.2	13.14
5	1.085	1.5	306	7.75	13.01

Zunächst sieht man, daß wir auch im günstigsten Falle beim Versuch 3 die mit Elektrode 4 erhaltenen Ausbeuten nicht wieder erreicht haben. Zweitens fällt auf, daß trotz der hohen Stromdichten, welche in Versuch 3 205 Amp. pro qcm betrug, die Spannung auf dem niedrigen Werte von 6.4 Volt blieb.

Dies ist, wie uns verschiedene Versuche gezeigt haben, dadurch zu erklären, daß die Innenkühlung des Röhrchens nicht bis zu dem freiliegenden Platin ausreicht. Bei der Elektrode 4 hatte der schmale Platinstrich eine Wandstärke von 0.2 mm, auf der einen Seite fand die Elektrolyse, auf der anderen die Kühlung statt. Stellte man dort das Kühlwasser ab, so stieg die Stromstärke sofort auf ein Vielfaches und die Spannung sank. Wir bekamen also hohe Stromdichte und trotzdem geringen Spannungsverbrauch, ähnlich wie jetzt bei Elektrode 5.

Obwohl wir nun also an unserer Folienelektrode 13 Platinstriche von nur 0.02 mm Stärke angewendet hatten, waren wir doch nicht weiter gekommen, weil die Kühlung des Metalles nicht intensiv genug war.

Elektrode 6.

Wir kommen nunmehr zu der Elektrode, welche als das Produkt unserer bisherigen Erfahrungen anzusehen ist und uns die besten Resultate geliefert hat, welche nur noch durch die der Elektrode 7 übertroffen wurden. Da wir aber lange Zeit keine Hoffnung hatten, noch eine weitere Verbesserung zustande zu bringen, haben wir mit dieser Elektrode systematisch die Bedingungen der elektrolytischen Ozonbildung untersucht.

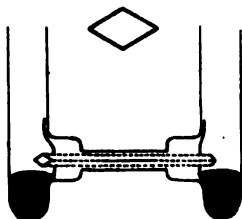


Fig. 9.

Die vorliegende Elektrode 6 (siehe Fig. 9) enthielt ein Platinröhrchchen, das jedoch anstatt eines kreisförmigen einen vierkantigen Querschnitt mit zwei spitzen und zwei stumpfen Winkeln hatte. Die Länge der kleineren Diagonale betrug 1 mm. Auf diese Weise hatten wir Aussicht, beim Abfeilen des eingeschmolzenen Röhrchens auf der spitzwinkligen Seite einen schmalen Platinstrich zu erhalten, der trotzdem innen gut gekühlt war. Mit Hilfe angeschweißter Platindrähte erfolgte durch Vermittelung von Quecksilber die Stromzufuhr. Wir feilten also, wie bei den Elektroden 3 und 4, eine seitliche, vertikale Fläche an, bis das Platin zum Vorschein kam und polierten dann die Elektrode längere Zeit mit Säure vom spez. Gewicht 1.3. Die Länge des Platinstriches betrug 10 mm, seine Breite 0.16 mm, die Oberfläche also 1.6 qmm.

Einfluß der Säuredichte bei 3 Stromdichten untersucht.

Zunächst untersuchten wir die Ozonbildung für eine Stromstärke von 0.75 Amp., d. i. bei einer Oberfläche von 1.6 qmm eine Stromdichte von 47 Amp. pro qcm. Dann wurde bei einer Stromdichte von 63 und schließlich von 78 Amp. pro qcm gearbeitet. Die Tabellen 7, 8 und 9 und die entsprechenden Kurven der Figg. 10, 11 und 12 geben die Resultate wieder.

Bei einer Stromdichte von 47 Amp. pro qcm zeigte sich eine Säure vom spez. Gewicht 1.085 am geeignetsten. Wir erreichten

Tabelle 7.

$D/q_{cm} = 47 \text{ Amp.}$

Säure	ϵ	Gew.-%	g O ₃ pro K. W. St.
1.03	14	9.52	1.68
1.05	10.7	14.65	8.55
1.07	9.6	18.20	4.95
1.085	9.5	18.22	5.02
1.1	8.2	16.86	5.25
1.18	7.8	14.91	5.02
1.2	15.0	5.12	0.82

dabei 18.22 Gewichtsproz. Ozon. Das Ergebnis mit einer Säure vom spez. Gewicht 1.07 liegt nicht weit davon. Die günstigste Säurekonzentration liegt nach der Kurve zwischen diesen beiden bei 1.075.

Das Gebiet guter Ausbeuten ist also ziemlich begrenzt, es liegt zwischen 1.05 und 1.125.

Die niedrigste Spannung fällt keineswegs mit der besten Ozonausbeute zusammen, sondern liegt bei höherer Säuredichte.

Die bestleitende Schwefelsäure hat bei 18° ein spez. Gewicht 1.223. Am wenigsten schädlich für die Ozonbildung wird daher eine Säure sein, bei der dicht an der Anode die geringste Erwärmung auftritt, d. h. also eine Säure, welche dicht an der Anode infolge der dort stattfindenden Konzentrationszunahme das Maximum der Leitfähigkeit erreicht. Aus dieser Überlegung geht erstens hervor, daß man bei der Darstellung von hochprozentigem Ozon durch Elektrolyse von

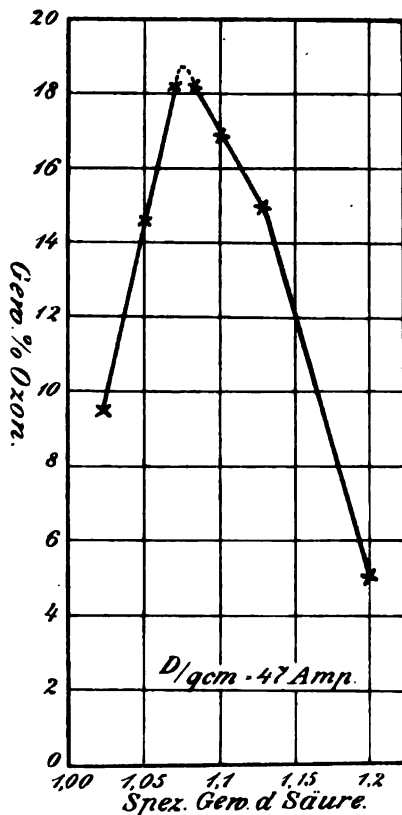


Fig. 10.

Schwefelsäure mit hoher Stromdichte unbedingt eine Säurekonzentration anwenden muß, die geringer ist, als die der bestleitenden Schwefelsäure, zweitens leuchtet ein, daß man für jede Stromdichte auch eine andere Säurekonzentration als die günstigste finden wird, derart, daß man bei einer Vergrößerung der Stromdichte die besten Ausbeuten bei Anwendung verdünnterer Säuren erhält.

Eine Bestätigung unseres ersten Satzes bilden die Angaben aller früheren Forscher, deren Säurekonzentrationen, so verschieden sie auch waren, immer geringer als die der bestleitenden blieben. Hierzu treten noch unsere eigenen Versuche in den Tabellen 7, 8 und 9.

Während wir bei einer Stromdichte von 63 Amp. pro qcm (siehe Tabelle 8 und Fig. 11) noch keine wesentliche Verschiebung der günstigsten Säure bemerken, tritt dies in Tabelle 9 und Fig. 12 deutlich hervor.

Tabelle 8.

$D/q\text{cm} = 63 \text{ Amp.}$

Säure	ϵ	Gew.-% O_3	g O_3 K. W. St.
1.02	17.7	10.52	1.55
1.05	14.8	16.61	3.08
1.07	12.4	19.80	4.12
1.085	11.8	19.47	4.47
1.1	10.8	17.56	4.30
1.18	10.2	15.18	4.08
1.2	16.4	7.26	1.11

In Tabelle 8 erhalten wir die höchste Ozonausbeute mit 19.47 Gewichtsproz. Ozon bei einer Säuredichte, die ebenfalls wie in Tabelle 7 zwischen 1.07 und 1.085 liegt. Der Rückgang der Ozonausbeute mit Änderung der Säuredichte erfolgt in Fig. 11 steiler als in Fig. 10, wie aus der schärfer zugespitzten Form der Kurve leicht zu ersehen ist.

Bei einer Stromdichte von 78 Amp. pro qcm (Tabelle 9, Fig. 12) tritt jedoch die oben ausgesprochene Gesetzmäßigkeit scharf hervor, hier finden wir als beste Säure eine solche vom spez. Gewicht 1.07 und erhalten dabei 18.35 Gewichtsproz. Ozon. Bei einer Säuredichte vom spez. Gewicht 1.085 fällt die Ausbeute schon auf 17.64 Gewichtsproz.

Wir haben schon bei Besprechung der Elektrode 2 auf die Be-

ziehung zwischen Stromdichte und Säuredichte hingewiesen, damals hatte bei einer Stromdichte von 21 Amp. eine Säure vom spez. Gewicht 1.175 bei der doppelten Stromdichte aber eine wesentlich schwächere Säure vom spez. Gewicht 1.1 die besten Ausbeuten ergeben. Demnach dürften also die beiden oben aufgestellten Sätze genügend belegt sein.

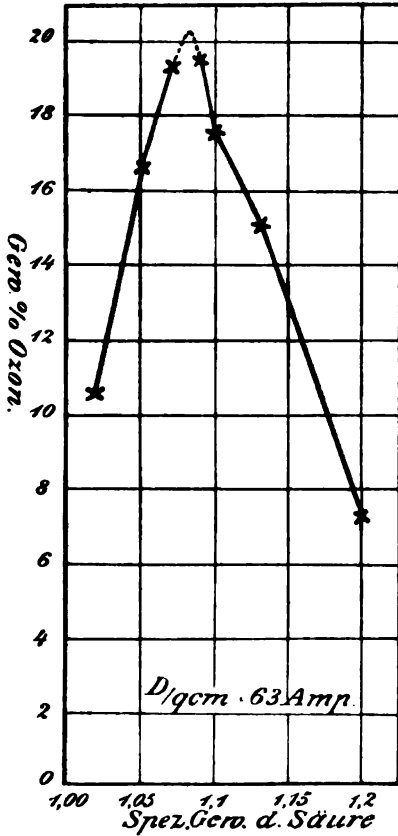


Fig. 11.

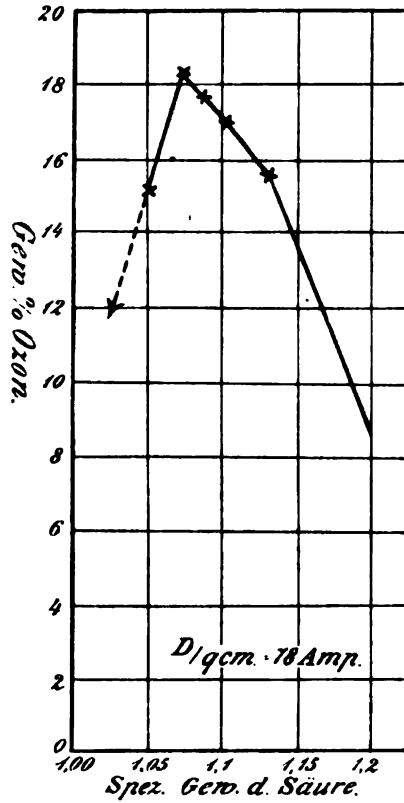


Fig. 12.

Mit dem günstigsten Resultat, welches wir erhalten haben, nämlich 19.47 Gewichtsproz. Ozon bei einer Stromdichte von 63 Amp. pro qcm und Innenkühlung der Elektrode durch Leitungswasser von 13° C haben wir unsere besten Werte von Elektrode 4 überschritten und auch den besten Wert Mc LEODS (17.38 Gewichtsproz.) hinter uns gelassen. In der letzten Kolumne der Tabellen 7, 8 und 9 findet man die Ausbeute an Ozon pro K. W. St. elektrischer Energie.

Tabelle 9.

$D/q_{cm} = 78 \text{ Amp.}$

Säure	ϵ	% O ₃	g O ₃ pro K. W. St.
1.02	42.8	?	?
1.05	16.5	15.23	3.15
1.07	14.6	18.35	3.59
1.085	13.4	17.64	3.85
1.1	12.3	16.98	3.98
1.18	11.4	15.61	3.97
1.2	17.3	8.58	1.26

Das Maximum der Ozonkonzentration und das Maximum der absoluten Ausbeute fallen nicht zusammen, liegen jedoch bei annähernd derselben Säurekonzentration.

Wie man insbesondere aus der Betrachtung der Figg. 13, 14 und 15 sieht, ändert sich die absolute Ausbeute nicht so stark mit

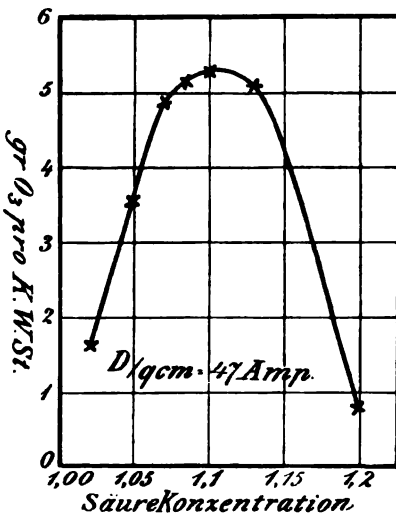


Fig. 13.

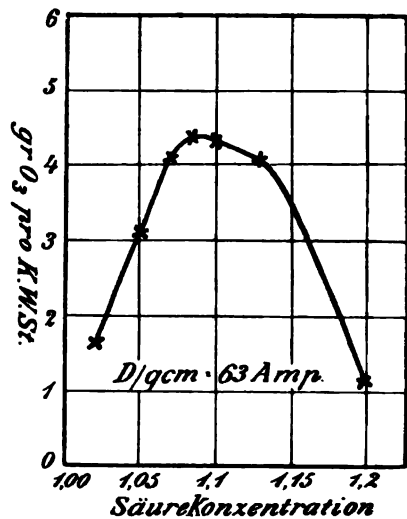


Fig. 14.

Änderung der Säuredichte, wie die Ozonkonzentration. Die Kurven sind nicht spitz, sondern abgerundet.

Sollte aus irgend einem Grunde während der Elektrolyse die Säure sich allmählich wesentlich ändern, so wird die Ozonkonzentration schneller zurückgehen als die Gesamtausbeute.

Einfluss der Durchflusgeschwindigkeit der Innenkühlung.

Dafs die Geschwindigkeit des Wasserdurchflusses durch das Innere der Anode von recht erheblichem Einfluss auf die Ausbeuten an Ozon war, hatten wir bei verschiedenen Gelegenheiten bemerkt, obwohl keine mefsbare Erhöhung der Temperatur des Kühlwassers infolge seines Durchflusses durch die Anode zu konstatieren war. Dagegen mufste die Dicke der adhären-
 renden Wasserhaut insbesondere in den Hohlkanten des Röhrchens sich stark mit der Durchflusgeschwindigkeit ändern.

Auch war es möglich, dafs das Wasser in den Hohlkanten bei geringen Durchflusgeschwindigkeiten sich so gut wie nicht bewegte, sich erwärmte, ohne durch anderes ersetzt zu werden, während bei hohen Durchflusgeschwindigkeiten auch das Wasser in den Hohlkanten fortgerissen wurde. Die eventuell stagnierende Wassermenge war sicherlich sehr klein und die Wärme, die sie an das durchfliefsende Wasser abgab, hatte wohl genügt, sie selbst auf hohe Temperatur zu bringen, war aber zu gering, um die grofse durchfliefsende Wassermenge merkbar zu erwärmen. Die verschiedenen Durchflusgeschwindigkeiten, die aus Tabelle 10 und Fig. 16 zu ersehen sind, wurden in der Weise erzielt, dafs wir mit Hilfe einer

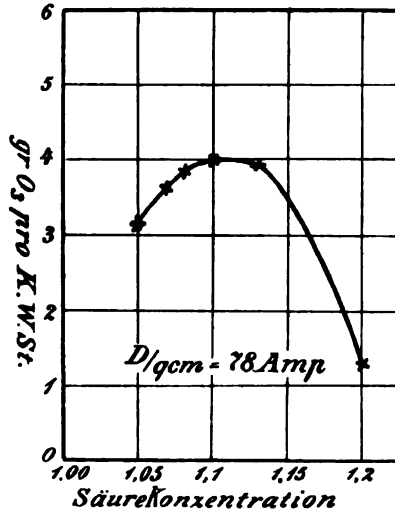


Fig. 15.

Tabelle 10.

$I = 1 \text{ Amp. } D/qcm = 68 \text{ Amp.}$

Nr.	ccm pro Minute	t	e	Gew.-% Ozon
1	1160	12.3	11.8	19.47
2	780	12.3	11.8	19.09
3	580	12.5	11.8	18.66
4	400	12.5	11.5	17.72
5	200	12.8	11.5	14.87
6	110	12.5	11.4	13.61
7	50	12.8	11.4	12.48

kleinen Exzenterpumpe von der Pumpe aus Wasser durch eine 10 m lange Kühlschlange aus Blei, welche sich in fließendem Leitungswasser befand, dann durch die Elektrode zur Pumpe zurückdrückten. Ein zwischengeschaltetes Gefäß gestattete die Durchflusgeschwindigkeit und die Temperatur zu bestimmen. Die Exzenterpumpe wurde mit einem Elektromotor angetrieben, mit der Tourenzahl des Elektromotors variierten wir die Durchflusgeschwindigkeit. Man sieht leicht,

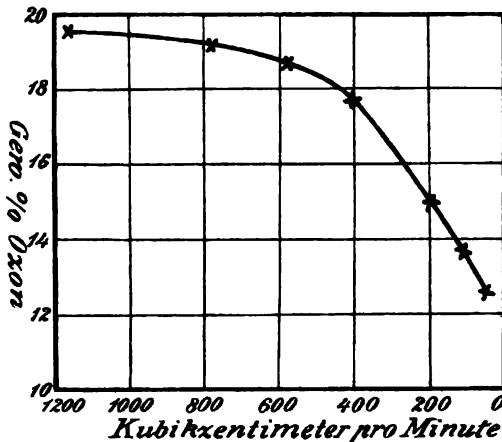


Fig. 16.

dafs, wenn man die Durchflusgeschwindigkeit von 1160 auf 50 ccm in der Minute fallen läfst, dafs dann der Ozongehalt von 19.47 allmählich auf 12.48% zurückgeht. Der Wasserdurchfluß allein genügt also nicht, es ist wesentlich, dafs das Wasser mit grofser Geschwindigkeit durchfließt, damit die adhärierende Schicht möglichst mitgerissen wird.

Aus unserer Kurve sieht man auch, dafs eine weitere Steigerung der Durchflusgeschwindigkeit nicht mehr viel Erfolg gehabt hätte. Die Kurve steigt nach links kaum mehr an; dagegen brachte die Steigerung der Durchflusgeschwindigkeit von 0—400 ccm in der Minute ein lebhaftes Steigen der Ozonkonzentration.

Die Stromstärke war bei allen Versuchen genau 1 Amp., die Stromdichte auf den qcm 63 Amp. Die Spannung sank langsam mit abnehmender Durchflusgeschwindigkeit, ein Beweis dafür, dafs die Kühlwirkung durch das Metall hindurch auf die Säure zurückging; Temperatur und Leitvermögen der Säure am Platin nahmen deshalb zu und der Spannungsverbrauch ab.

Elektrode mit Quecksilberfüllung.

Es wäre nun falsch, zu glauben, daß die Maxima der Ozon-
ausbeute bei den verschiedenen Durchflusgeschwindigkeiten sämtlich
bei derselben Stromdichte liegen. Hierüber belehrt Tabelle 11. Bei
den Versuchen dieser Tabelle haben wir anstatt Kühlwasser durch
das Platinröhrchen zu drücken, die Zuführungsröhren und das
Platinröhrchen mit Quecksilber gefüllt, nur der Elektrolyt wurde

Tabelle 11.

Nr.	i	D/qcm	% O ₂	e
1	0.25	16	5.07	5.0
2	0.5	31	7.86	6.3
3	0.75	42	7.55	7.9
4	1.00	63	6.82	9.8
5	1.25	87	5.38	11.7

von außen durch Leitungswasser auf konstanter Temperatur gehalten.
Die Durchflusgeschwindigkeit des Kühlmittels ist also in diesem
Falle gleich Null. Wir haben Quecksilberfüllung statt Wasser-
füllung verwendet, um ein Zerspringen der Glasüberschmelzung in-

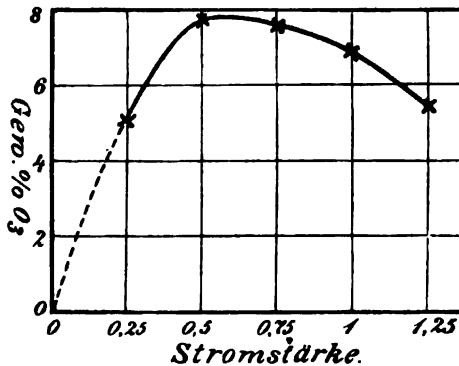


Fig. 17.

folge zu hoher Temperatur zu verhindern. Da die Wärmeleitfähig-
keit des Quecksilbers etwa 13 mal so groß ist als die des Wassers,
so wird die Wärme vom Platin voraussichtlich schneller abgeleitet,
obwohl infolge des Unterschiedes der spez. Wärme die Wärme-
kapazität der Quecksilberfüllung nur $\frac{4}{10}$ von der der gleichen
Wasserfüllung beträgt.

Ohne fließendes Kühlmittel sind wir mit der gleichen Elektrode, die sonst bis zu 19.47 Gewichtsproz. Ozon bei einer Stromdichte von 63 Amp. pro qcm lieferte, nur bis zu 7.86 Gewichtsproz. Ozon gekommen bei etwa der halben früheren Stromdichte, d. h. bei 31 Amp. pro qcm.

Vorstehende Kurve, Fig. 17, läßt die Lage des Maximums erkennen.

Entsprechend dem hier vorliegenden Befunde ist zu beachten, daß das Maximum der Ozonausbeute mit fallender Durchflusgeschwindigkeit sich in der Richtung kleinerer Stromdichten verschiebt. Die in Tabelle 10 aufgeführten Stromausbeuten sind also nicht die Maxima für die jeweilige Durchflusgeschwindigkeit, sondern sind sie alle zu klein. Die Maxima liegen bei einer Stromdichte zwischen der angewendeten und der Hälfte dieses Wertes. Die Abweichung vom Maximum wird um so größer, je mehr sich die Durchflusgeschwindigkeit dem Werte Null nähert.

Einfluß der Art der Kühlfüssigkeit.

In dem Abfallen der Spannung mit Abnahme der Durchflusgeschwindigkeit haben wir eben einen Temperatureinfluß erblickt, und es ist naheliegend, nach dem Einfluß der Temperatur des inneren Kühlwassers auf die Ozonausbeute zu fragen. Um nun Flüssigkeiten unter 0° durch das Platinröhrchen zu drücken, kam vor allem CaCl₂-Lösung und absoluter Alkohol in Betracht. Infolge des Unterschiedes in der spez. Wärme und der inneren Reibung (Kapillarität kommt wohl nicht in Frage) bei diesen Flüssigkeiten, war es nicht sicher, ob sie alle bei der gleichen Durchflusgeschwindigkeit gleichgut kühlen würden. Die Tabelle 12 zeigt dies deutlich, Wasser gibt bei einer Durchflusgeschwindigkeit von 780 ccm/Min. 18.80% Ozon, CaCl₂ aq. vom spez. Gewicht 1.206 nur noch 17.59%,

Tabelle 12.

$i = 1$. $D/qcm = 63$ Amp. Durchflusgeschw. 780 ccm/Min.

Kühlmittel	t	Gew.-% Ozon
Wasser	12.2	18.80
CaCl ₂ aq. spez. Gew. 1.206	12.2	17.59
Äthylalkohol	12.2	15.79

und Äthylalkohol 15.79. Die Art der Kühlfüssigkeit ist also von wesentlichem Einfluß auf ihre Kühlwirkung.

Die Überlegenheit des Wassers dürfte wohl in seiner größeren spez. Wärme liegen; denn wenn die des Wassers = 1 gesetzt wird, so ist die des CaCl_2 aq. vom spez. Gewicht 1.206 = 0.65 und die von Äthylalkohol = 0.56. In derselben Reihenfolge kommt auch der Kühlwert dieser Flüssigkeiten. Die adhärierende Schicht bei Wasserdurchfluß nimmt beinahe die doppelte Menge von Kalorien auf, bis sie sich auf einen gewissen Betrag erwärmt als bei Alkoholdurchfluß.

Die innere Reibung der drei Flüssigkeiten ist sicherlich auch nicht ohne Einfluß auf die Kühlwirkung, es würde jedoch zu weit führen, darauf einzugehen.

Einfluß der Temperatur.

Wir haben nunmehr mit Elektrode 6 eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir die Stromstärke auf 1 Amp. und die Durchflußgeschwindigkeit möglichst auf 800 ccm/Min. konstant hielten. Wir arbeiteten bei $+12^\circ$, bei 0° und bei -13° . Für diese letztere Temperatur verwendeten wir als Kühlfüssigkeit CaCl_2 aq. vom spez. Gewicht 1.206, da sie, wie man aus dem vorigen Abschnitt sieht, weit bessere Resultate ergibt als Alkohol. An der Spitze der

Tabelle 13.

$i = 1$ Amp. $D/q\text{cm} = 63$ Amp.

Nr.	A—K	I—K	D—G	ϵ	% O_2	g O_2 p. K.W.St.
2 d. Tab. 10	$+12^\circ$ Wasser	$+12^\circ$ Wasser	780	—	19.09	4.34
Neue Versuche.						
1	$+12^\circ$ Wasser	0° Wasser	800	11.5	22.75	5.32
2	0° Wasser	12° Wasser	800	12.0	19.39	4.30
3	0° Wasser	0° Wasser	800	12.8	24.02	5.20
4	0° Wasser	-13° CaCl_2 aq.	800	12.8	25.65	5.78
5	-13° Kältemisch.	-13° CaCl_2 aq.	800	13.1	?	?

Tabelle 13 steht der Versuch 2 aus Tabelle 10. Dort hatten wir 19.09 Gewichtsproz. Ozon erhalten, wenn sowohl $A-K$, die Aufsenkühlung, als $I-K$, die Innenkühlung, durch Leitungswasser von $12^{\circ} C$ geschah. Drückten wir nun Wasser von 0° durch das Platinröhrchen und beliefen aufsen die Kühlung mit Leitungswasser von 12° , so stieg die Ozonausbeute auf 22.75%.

Wurde umgekehrt das Gefäß von aufsen durch Wasser von 0° gekühlt, so stieg die Ozonausbeute von 19.09 nur auf 19.39%. Die Kühlung des Elektrolyten ist also von weit geringerem Einfluß als die der Elektrode.

Wurde nun in Versuch 3, sowohl aufsen wie innen, Wasser von 0° angewendet, so stieg der Ozongehalt auf 24.02%.

Das Maximum mit dieser Elektrode mit 25.65% Ozon erreichten wir, wenn wir das Gefäß aufsen mit Wasser von 0° und das Platinröhrchen von innen mit $CaCl_2$ aq. von $-13^{\circ} C$ kühlten.

Wurde auch aufsen die Temperatur auf $-13^{\circ} C$ erniedrigt, so begann die Säure zu gefrieren und die Ausbeute sank, da sich die Konzentration der Schwefelsäure änderte.

Einfluß der Ozonverdünnung.

Bei diesen hohen Ozonkonzentrationen lag die Möglichkeit vor, daß das Ozon auf seinem Wege von der Elektrode durch die Glasröhren zum Absorptionsmittel sich bereits merkbar zersetzte, daß also das Ozon in höherer Konzentration entstand, als uns die Titration des ausgeschiedenen Jods angab.

Wir hatten früher bereits einmal eine 50 cm lange Kapillare eingeschaltet, die dann das Ozon zu passieren hatte, aber trotz dieser Verdoppelung der Weglänge keine Abnahme der Ozonkonzentration feststellen können.

Jetzt haben wir den umgekehrten Weg eingeschlagen und haben hinter unseren Ozonapparat eine kleine Elektrolysierzelle geschaltet, die große Platinelektroden und 15%ige KOH enthielt. Den ozonfreien Sauerstoff des Anodenraumes leiteten wir durch den Thermometerschliff unseres Apparates mit Hilfe eines Gasentbindungsrohres in die kleine Auffangglocke zu dem ozonhaltigen Sauerstoff, verdünnten also dadurch sofort das Ozon auf mehr als das Doppelte.

Wir haben zunächst festgestellt, wieviel Ozon wir pro Sekunde erhielten, wenn wir es nicht verdünnten und haben als Mittelwert 0.0189 mg O_3 ermittelt.

Dann haben wir das mit ozonfreiem Sauerstoff verdünnte Ozon bestimmt und hierbei 0.0190 mg O_3 pro Sekunde erhalten. Die beiden Werte dürfen als übereinstimmend betrachtet werden und zeigen, daß beim Durchgang durch die Glasteile unseres Apparates das 24% ige Ozon jedenfalls nicht merkbar schneller zerfällt als das andere.

Wir dürfen daher annehmen, daß das Ozon wirklich in der Konzentration in die Auffangglocke eintritt, welche wir ermittelt haben.

Andere Elektrolyte.

Nachdem wir bisher nur mit reiner Schwefelsäure gearbeitet hatten, untersuchten wir jetzt die Ozonausbeuten bei Verwendung anderer Elektrolyte.

Zunächst haben wir die Wirkung von Zusätzen zu Schwefelsäure untersucht.

1. Zusatz von H_3PO_4 .

Wir haben die Schwefelsäure anstatt mit Wasser mit verdünnter Phosphorsäure verdünnt, bis wir ebensoviel Schwefelsäure im Liter hatten, wie eine Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.1 enthält. Die Ozonausbeute ging dadurch auf $\frac{1}{6}$ ihres früheren Wertes zurück unter sonst gleichen Versuchsbedingungen.

2. Zusatz von CrO_3 .

In der Literatur liest man (BAUMERT), daß CrO_3 -Zusatz für die Ozonbildung vorteilhaft sei. Nach unseren Erfahrungen ist, wenn es sich um hohe Ozonkonzentrationen handelt, gerade das Umgekehrte der Fall. Wir fügten zu Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.085 etwas feste Chromsäure, die Ausbeute ging dadurch auf $\frac{2}{3}$ ihres früheren Wertes zurück. Ähnliche Erfahrungen machten wir mit anderen Zusätzen. Reine Schwefelsäure scheint demnach am besten zu sein.

3. Phosphorsäure.

Wir haben 3.6% ige, 15% ige und 25% ige Phosphorsäure untersucht und immer nur ganz geringfügige Ausbeuten an Ozon erhalten. Die höchste Ozonausbeute haben wir bei 25% iger Phosphorsäure und einer Stromstärke von 1 Amp., d. i. eine Stromdichte von 63 Amp. pro qcm erhalten. Sie betrug 0.55%, verschwindet

also neben den 19.47 %, die wir bei Schwefelsäure und Kühlung durch Leitungswasser erhielten.

4. Salpetersäure.

Wir haben einfach und vierfach normale Salpetersäure untersucht, aber nur ganz geringfügige Mengen Ozon bei den verschiedenen Stromdichten erhalten. Die Ausbeuten waren noch schlechter als bei Phosphorsäure.

5. Überchlorsäure.

Überchlorsäure soll an der Anode nach FÖRSTER¹ ebenfalls Ozon liefern; wir haben hier von einer Untersuchung abgesehen, weil sich halogenhaltige Säuren zu einem Darstellungsverfahren von Ozon nicht eignen.

6. Flusssäure.

Versuche mit Flusssäure haben wir unterlassen, als wir festgestellt hatten, daß das Platin der Elektrode auch bei Innenkühlung zerstört wurde (vgl. GRÄFENBERG l. c.).

7. Ammoniumsulfat.

Untersucht wurden 4 fach äquivalent normale und eine bei 15° gesättigte Ammoniumsulfatlösung und zwar bei 63 und 30 Amp. pro Quadratzentimeter. Die höchste Ausbeute lag in beiden Fällen

Tabelle 14.

Nr.	Konzentration	i	D	e	% O ₂
1	2 Mol im Liter	1	63	22.5	10.67
2	gesättigt	1	63	23.4	7.01
3	2 Mol im Liter	0.5	31	12.2	10.08
4	gesättigt	0.5	31	19	5.50

bei 63 Amp. Die verdünntere Lösung lieferte mehr als die konzentriertere, aber auch die Konzentration war nur halb so groß wie jene, die wir bei verdünnter Schwefelsäure erhalten haben. Die notwendige Spannung war dabei doppelt so groß; die Ausbeute pro Kilowattstunde war deshalb nur etwa $\frac{1}{4}$ der bei Schwefelsäure erzielbaren.

¹ FÖRSTER, Elektrochemie (1905), S. 190. (Verlag J. A. Barth, Leipzig.)

8. Kaliumsulfatlösung.

Gesättigte Kaliumsulfatlösung ergab ähnliche Resultate. Wir haben mit einer Stromdichte von 31 Amp. pro Quadratzentimeter 10.5 % Ozon erhalten, die Spannung betrug hierbei bereits 20 Volt. Infolge des hohen Spannungsverbrauches sind wir zu höheren Stromdichten nicht übergegangen.

9. Kaliumbicarbonat.

Wir haben normale und gesättigte Bicarbonatlösung mit 0.5 Amp., also einer Stromdichte von 31 Amp. pro Quadratzentimeter elektrolysiert und dabei im ersten Falle im Mittel 1.1 Gewichtsproz., im zweiten 0.7 Gewichtsproz. Ozon erhalten.

10. Kaliumhydroxyd.

Einfach normale KOH-Lösung lieferte bei 0.5 Amp., d. i. 31 Amp. pro Quadratzentimeter 0.85 Gewichtsproz. Ozon. Bei der doppelten Stromdichte 1.35 %. Vierfach normale Lösung ergab bei der letzteren Stromdichte 0.36 Gewichtsproz.

11. Natriumhydroxyd.

Bei normaler NaOH-Lösung erhielten wir bis zu 0.5 Amp., d. h. bis zu einer Stromdichte von 31 Amp. pro Quadratzentimeter keine Spur von Ozon. Bei einer Stromdichte von 63 Amp. kamen wir bis zu 1.02 Gewichtsproz. Ozon.

Bleisuperoxyd als Anode.

KREMMANN¹ hat in seiner Untersuchung „über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung“ im allgemeinen ähnliche Resultate wie wir erhalten. Er hat für geringe Stromdichten gefunden, daß die Ozonbildung in Schwefelsäure weit besser an Bleisuperoxyd als an Platinspitzen vor sich geht. Für unsere hohen Stromdichten ist dies nicht mehr der Fall. Wir sind an wasserdurchflossenen Bleiröhrchen in Schwefelsäure bei Stromdichten von 10 Amp. pro Quadratzentimeter nur bis zu 5.2 Gewichtsproz. Ozon gekommen. Dabei wurde die Elektrode stark angegriffen und Wolken von Bleisuperoxyd er-

¹ Z. anorg. Chem. 46, (1903), 403.

Z. anorg. Chem. Bd. 52.

füllten den Elektrolyten. Für hohe Stromdichten ist also Bleisuperoxyd als Anodenmaterial nicht mehr geeignet und es kommt nur Platin in Betracht. Auch existiert kein anderer Elektrolyt, der dieselben Ausbeuten liefert, wie Schwefelsäure.

Elektrode 7.

Durch Veränderung des Elektrolyten oder des Elektrodenmaterials war also eine Steigerung der Ausbeute nicht zu erhoffen, wir haben deshalb schließlich durch eine weitere Verbesserung der Elektrode dies zu erreichen gesucht.

Nach mehrfachen Versuchen ist es uns gelungen, mit einem sehr scharfkantigen Röhrchen vom rhombischen Querschnitt bei sorgfältigem Abfeilen eine strichförmige Platinfläche freizulegen, deren Breite nur noch 0.1 mm und deren Länge 11.5 mm betrug. Die Größe der Oberfläche war also 1.15 qmm. Bei der maximalen Durchflußgeschwindigkeit von 570 ccm/Min. sowohl für Wasser als für Chlorcalciumlösung, erhielten wir die in den Tabellen 15, 16 und 17 niedergelegten Resultate.

Tabelle 15.

Säurekonzentration 1.085.

Nr.	δ	$D/q\text{cm}$	σ	% O ₃	g O ₃ p. K. W. St.
1	0.75	65	7.8	21.48	7.18
2	1	87	9.6	22.26	6.85
3	1.25	109	11.1	22.01	5.60

Tabelle 15 zeigt, daß bei einer Säuredichte 1.085, die sich bisher als beste bewährt hatte, die günstigste Stromstärke 1 Amp., die günstigste Stromdichte also 87 Amp. pro Quadratcentimeter, betrug. Wir haben hier durch die Verbesserung der Elektrode alle früheren Werte bei gleicher Kühlung überholt, d. h. wir sind für Kühlwasser von 13° auf 22.26 Gewichtsproz. Ozon gestiegen. Der Spannungsverbrauch ist trotz der hoch gesteigerten Stromdichte zurückgegangen. Zur Erklärung dieser Tatsache wollen wir auf unsere Vorstellungen zurückgreifen, welche ihren Ausdruck in Fig. 7 gefunden haben. Wir haben dort uns zu zeigen bemüht, daß der Vorteil unserer strichförmigen Elektrodenfläche darin besteht, daß die Abkühlung des vor der Elektrode erwärmten Elektrolyten vor

einer strichförmigen Fläche leichter erfolgt, als vor einer kreisförmigen desselben Inhaltes. Behalten wir nun das Bild der Stromlinien bei. Je schmaler wir den Platinstrich gestalten, um so weniger Stromlinien wird das keilförmige Stromlinienbündel in der Querschnittseinheit enthalten, weil die Abstände zwischen den einzelnen Stromlinien infolge gegenseitiger Abstossung sich rascher vergrößern können. Der Abfall der Stromdichte im Elektrolyten geht vor einem schmalen Strich schneller vor sich, als vor einem breiten; deshalb ist das Spannungsgefälle im Elektrolyten pro Zentimeter bei gleicher Stromdichte an der Auftreffstelle auf der Elektrode geringer vor schmalen, als vor breiten Elektrodenstreifen.

Der theoretisch günstigste Fall wäre ein unendlich schmaler, aber dafür unendlich langer Elektrodenstreifen. Es wäre hier möglich, die Stromdichte auf dem Metall auf eine gewisse Höhe zu bringen, mit einem Minimum an Spannungsverlust im Elektrolyten.

Spannungsverlust und Wärmeentwicklung vor der Elektrode wären in diesem Falle ein Minimum. Dieser Idealform haben wir unsere Elektrode möglichst nahezubringen versucht.

Die in diesem Sinne vorgenommene Verbesserung der Elektrode¹, Verschmälerung des Platinstreifens von 0.16 auf 0.1 mm, hat uns denn auch die erwartete Verbesserung in der Ozonausbeute und die Verringerung des Spannungsverbrauches gebracht. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß der größere Abstand zwischen den einzelnen Gasblasen, der infolge der Verschmälerung und Verlängerung des Platinstreifens entsteht, ebenfalls in diesem Sinne wirken kann, weil dann ein geringerer Bruchteil der Metallfläche durch die Gasblasen abgeblendet und ein Zusammendrängen der Stromlinien zwischen den Gasblasen vermieden wird.

Kehren wir nach dieser Abschweifung wieder zu Tabelle 15 zurück. Dort liegt das Maximum der Ozonkonzentration bei 87 Amp. Stromdichte mit 22.26 % Ozon. Pro Kilowattstunde erhält man hier 6.35 g Ozon. Die beste Ausbeute pro Kilowattstunde liegt bei

¹ Eine Verbesserung der Elektrode in dem eben entwickelten Sinne hätte auch gesucht werden können dadurch, daß man von der Elektrode 1 aus zu immer feineren Platin kapillaren übergegangen wäre. Die Breite des Platinstreifens ist bei blanken Röhren gleich dem Rohrumfang. Die feinsten Kapillaren, die wir von HERAEUS hätten erhalten können, haben 0.3 mm lichte Weite und 0.1 mm Wandstärke, der äußere Durchmesser beträgt also 0.5 mm, der äußere Umfang 1.57 mm, d. i. 15.7 mal soviel als die Breite des Platinstreifens bei Elektrode 7. Dieser Weg war demnach ungangbar.

einer Stromdichte von 65 Amp. pro Quadratcentimeter, mit 7.18 g, man muß sich jedoch hier mit einer Ozonkonzentration von 21.43 % begnügen.

Da es uns auf eine möglichst hohe Ozonkonzentration ankam, waren für unsere Zwecke 87 Amp. pro Quadratcentimeter die geeignete Stromdichte.

Tabelle 16.

$i = 1 \text{ Amp. } D/q_{\text{cm}} = 87 \text{ Amp.}$

Nr.	S	e	% O ₃	g O ₃ pro K. W. St.
1	1.05	12.7	22.27	4.57
2	1.07	10.2	22.87	5.94
3	1.085	9.6	22.28	6.35

Tabelle 16 zeigt, daß die Säure vom spez. Gewicht 1.07 von den drei untersuchten Säuren die günstigste ist. Das Maximum liegt hier bei 22.87 Gewichtsproz. Mit Erhöhung der Stromdichte auf 87 Amp. hat sich also, wie früher, eine Verringerung der Säuredichte vorteilhaft erwiesen.

Nachdem wir jetzt die geeignetste Säure und die geeignetste Stromdichte kannten, untersuchten wir den Einfluß der verschiedenen Kühlungsarten auf die erreichbaren Ozonkonzentrationen.

Einfluß der Kühlungsart.

In Tabelle 17 sind Versuche zusammengestellt, bei denen in ähnlicher Weise wie in Tabelle 13 der Einfluß der Kühlungsart festgestellt wurde. Die Stromstärke betrug in allen Fällen 1 Amp. Als Kühlfüssigkeit diente CaCl₂aq. vom spez. Gewicht 1.206. Dieselbe wurde, wie früher, mit einer kleinen Exzenterpumpe erst durch die Kühlschlange und dann durch die Anode gedrückt, 570 cbcm¹ gingen pro Minute durch den Querschnitt. In Tabelle 13 hatten wir Wasser und erst bei niederer Temperatur Chlorcalciumlösung verwendet. Bei diesen neuen Versuchen wurde durchgängig Chlorcalciumlösung benutzt, um stets gleiche Bedingungen zu haben, denn es hatte sich ja gezeigt (Tabelle 11), daß Chlorcalciumlösung ein etwas schlechteres Kühlmittel darstellt als Wasser. In der

¹ Tabelle 13 war die durchfließende Menge 800 cbcm pro Minute. Jenes Röhrchen hatte aber etwas größeren Querschnitt.

Tabelle 17.

Nr.	i	D	e	I—K	A—K	% O ₃	g O ₃ p. K. W. St.
1	1	87	10.2	CaCl ₂ + 13°	Wasser + 13°	20.88	5.50
2	1	87	11.1	CaCl ₂ + 13°	Wasser 0°	23.41	5.75
3	1	87	10.8	CaCl ₂ 0°	Wasser + 13°	25.27	6.46
4	1	87	11.5	CaCl ₂ 0°	Wasser 0°	25.37	6.08
5	1	87	11.4	CaCl ₂ - 14°	Wasser + 13°	27.41	6.75
6	1	87	12.00	CaCl ₂ - 14°	Wasser 0°	27.91	6.50

Durchflusgeschwindigkeit 570 cem/Min.

Tabelle sind unter I—K und unter A—K die Temperaturen des inneren bzw. äußeren Kühlmittels angegeben.

Der Versuch 1 mit Innen- und Aufsenkühlung von je +13° C ergab 20.88 Gewichtsproz. Ozon. Der Rückgang in der Ozonausbeute gegenüber dem Versuch Nr. 2 in Tabelle 16 liegt in der Verwendung der Chlorcalciumlösung an Stelle von Wasser.

Bei Versuch 2 wurde die Aufsentemperatur auf 0° erniedrigt, die Innenkühlung auf +13° belassen. Der Ozongehalt stieg auf 23.41 %.

Wurde dagegen in Versuch 3 die Innenkühlung auf 0° gebracht, und die Aufsenkühlung auf +13° belassen, so stieg der Ozongehalt von 20.88 auf 25.27 %. Der Einfluß der Innenkühlung ist demnach weitaus stärker als der der Aufsenkühlung.

In Versuch Nr. 4 haben wir auch außen die Temperatur auf 0° gebracht, dem Versuch 3 gegenüber war der Fortschritt ganz gering, die Ozonkonzentration stieg nur von 25.27 auf 25.37 %.

Einen Fortschritt brachte Versuch 5, den man am besten mit dem Versuch 3 und dem Versuch 1 vergleicht. Betrug die Aufsentemperatur jeweils +13° und man erniedrigte die Temperatur der Innenkühlung von +13° ausgehend erst auf 0° und dann auf -14°, so stieg die Ozonkonzentration von 22.88 auf 25.27 und schließlich in Versuch 5 auf 27.41.

Versuch 6 ergab infolge der Abkühlung des äußeren Kühlwassers auf 0° noch eine kleine Steigerung, nämlich auf 27.91 %, den Mittelwert aus drei Versuchen.

Tabelle 18.

Nr.	i	D/qcm	e	% O ₃
1	1	87	12	27.84
2	1	87	12	27.85
3	1	87	12	28.05

Tabelle 18 gibt die drei höchsten Ozonausbeuten, die wir erhalten haben; unter diesen ist das Maximum 28.05 Gewichtsproz.

Überblick über den Einfluss der Strichbreite.

Von der Elektrode 3 ausgehend, bei welcher wir das richtige Prinzip zur Erzeugung hoher Ozonkonzentrationen gefunden zu haben glaubten, haben wir bei jeder folgenden Elektrode desselben Typus einen immer schmäleren horizontalen Platinstrich angewendet. Wie man aus Tabelle 19 sieht, ist es uns gelungen die Breite des Platinstriches von 0.5 bis 0.1 mm zu verringern, und dabei konnte die Stromdichte immer weiter erhöht werden, von 50 auf 87 Amp. pro Quadratcentimeter. Der Prozentgehalt stieg dementsprechend von 14.4 bis auf 22.87 an.

Eine weitere Verschmälerung des Platinstriches bei gleichzeitiger Kühlung der Innenseite durch Wasserdurchfluß ist uns nicht gelungen.

Tabelle 19.

Elektrode	Strichbreite	Strichlänge	Oberfläche	i	D/qcm	Gew. % O ₂
3	0.5 mm	6 mm	3 qmm	1.5	50	14.4
4	0.4 mm	6 mm	2.4 qmm	1.39	58	17.14
6	0.16 mm	10 mm	1.6 qmm	1.00	68	19.47
7	0.10 mm	11.5 mm	1.15 qmm	1.00	87	22.87

Verzichtet man auf direkte Wasserkühlung, wie bei der Folienelektrode (Nr. 5), so kann man allerdings noch schmalere Platinstriche anwenden, z. B. von 0,02 mm Breite, aber die erreichbare Konzentration geht stark zurück, weil, wie wir schon erwähnt haben, die Wasserkühlung nicht mehr ausreicht.

Verschmälerung des Platinstreifens, Erhöhung der Durchflusgeschwindigkeit und weitere Herabsetzung der Temperatur des durchfließenden Kühlmittels waren allerdings der geeignete Weg. Mehr Erfolg wäre jedoch von der Auffindung irgend eines neuen Gesichtspunktes zu erhoffen; wir haben uns in diesem Sinne vergeblich bemüht.

An und für sich wäre auch die Verwendung rotierender Elektroden nicht von der Hand zu weisen, bei denen das Gas dem zerstörenden Einflusse des Platins durch Abschleudern sofort entzogen wird, jedoch stößt hierbei die Innenkühlung des Elektroden-

materials auf Schwierigkeiten, die mit denen uns zur Verfügung stehenden Mitteln, nicht zu überwinden sind.

Wir halten außerdem einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Wege für wenig wahrscheinlich.

Entstehung des Ozons.

Das Potential des Ozons liegt in Säure von normaler Wasserstoffionenkonzentration bei -1.69 Volt, Wasserstoff gegenüber gemessen.¹ Da nun andererseits der unter Gasentwicklung eintretende Stromdurchgang ganz in der Nähe dieses Potentials bei -1.68 Volt stattfindet, so ist, sobald überhaupt Sauerstoffentwicklung an unangreifbaren Elektroden auftritt, dem Potential nach die Möglichkeit gegeben, daß der Sauerstoff in seiner energiereicheren Form, d. i. in Form des Ozons, sich entwickelt.

Tatsache ist nun, daß der Sauerstoff bei der Elektrolyse ozonhaltig auftreten kann, und da wir keine Veranlassung haben, eine erst nachträgliche Ozonisierung anzunehmen, so sind wir berechtigt, zu glauben, daß der Sauerstoff sofort als Ozon sich entwickelt.

Die Frage ist nur, ob man sich vorstellen soll, ob Sauerstoff mit irgend einem Ozongehalt, oder ob reines, d. i. 100 % iges Ozon das zuerst entstehende Produkt darstellt.

Zu letzterer Ansicht hat schon SCHÖNBEIN geneigt, und sie ist häufig wieder aufgetaucht insbesondere wegen der auffallenden Übereinstimmung des die Sauerstoffentwicklung kennzeichnenden Entladungspotentials der Hydroxylionen von -1.68 mit dem Potential des Ozons von -1.69 .

Zur Stütze dieser Ansicht könnten aus unserer Untersuchung folgende Ergebnisse herangezogen werden.

Vor allem sind unsere Ozonkonzentrationen viel höher, als alle früher erreichten. In unserem 28 % igen Ozon haben wir beinahe ein Drittel des gesamten Sauerstoffs in Form von Ozon erhalten, und es ist ganz sicher, daß man auch noch höhere Ozonkonzentrationen erzwingen könnte.

Ferner geht aus unseren Beobachtungen hervor, daß man, um den Sauerstoff in Form von Ozon zu erhalten, gar nichts weiter

¹ Vergl. die Arbeiten von LUTHER, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 645. — BRAND, *Ann. Phys.* 7 (1902), 468. — LUTHER und INGLIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1908), 208. — GRÄFENBERG, *Z. anorg. Chem.* 36 (1908), 367. — FRENZEL, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1908), 487.

zu tun hat, als die Zerstörung des bereits entstandenen Ozons zu verhindern. Man hat die zerstörende Wirkung des Platins auf das Ozon durch Temperaturerniedrigung möglichst zu verlangsamen, man hat durch die Form der Elektrode dafür zu sorgen, daß das entstandene Ozon schnell das Platin verläßt und es nie wieder berührt und gleichzeitig durch Wahl des Elektrolyten eine möglichst hohe Leitfähigkeit der Lösung dicht an der Elektrode herbeizuführen, um auch auf diesem Wege die Wärmeentwicklung an der Erzeugungsstelle des Ozons gering zu machen.

Als weiteres Mittel zur Verhinderung des Ozonzerfalls haben wir die Politur der Elektrode angewendet.

Aber selbst bei Anwendung all dieser Vorsichtsmafsregeln würde es nicht gelingen, etwaiges primär auftretendes Ozon vor der Zerstörung durch das Platin zu schützen, wenn man nicht dafür sorgte, daß in der Zeiteinheit mehr Ozon durch den Strom erzeugt wird, als das Platin zu zerstören vermag und so sind wir denn auch genötigt gewesen, um 28 % iges Ozon zu bekommen, die Bildungsgeschwindigkeit des Ozons so hoch zu treiben, als einer Stromdichte von beinahe 90 Amp. pro Quadratcentimeter entspricht.

Der Umstand, daß die hohen Ozonausbeuten bei ganz niederen Säurekonzentrationen, das Auftreten der Überschwefelsäure aber wesentlich erst bei Konzentrationen über 1.3 spez. Gew. beobachtet wird, wo die Schwefelsäure die notwendigen HSO_4 -Ionen enthält, macht es unwahrscheinlich, daß das Ozon durch Zerfall von Überschwefelsäure entsteht, zumal man auch keine Veranlassung hat, anzunehmen, daß Überschwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure leichter unter Ozonentwicklung zerfällt als in konzentrierterer.

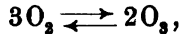
Schließlich spricht auch der Umstand, daß gerade die Schwefelsäure von allen Elektrolyten die höchsten Ozonausbeuten liefert, und daß irgendwelche Zusätze das Ergebnis nur verschlechtern, dafür, daß es nur darauf ankommt, dicht an der Elektrode einen möglichst gutleitenden Elektrolyten zu haben. Daß wir gerade bei Salpetersäure so wenig Ozon erhalten haben, liegt unseres Erachtens einfach daran, daß die kathodischen Reduktionsprodukte der Salpetersäure zur Anode gelangten und dort das Ozon zerstörten.

Im übrigen haben wir in allen Elektrolyten, wo Ozon erwartet werden konnte, auch solches gefunden.

Will man nicht annehmen, daß der Sauerstoff bei der Elektrolyse zunächst als Ozon entsteht, so kann man sich unsere hohen Ozonkonzentrationen auch auf andere Weise erklären.

Wir haben es bekanntlich in der Gewalt, den Sauerstoff an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten, oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln zu lassen.¹ Das erstere ist der Fall bei ganz geringen, das letztere bei außerordentlich grossen Stromdichten.

Da nach der Gleichung:



die Ozonbildung unter Volumveränderung stattfindet, so wächst die Wahrscheinlichkeit, daß der Sauerstoff in Form von Ozon entwickelt wird, in dem Masse, als wir die Stromdichte erhöhen.

Wir halten jedoch den Zeitpunkt nicht für gekommen, uns für die eine oder die andere Auffassungsweise zu entscheiden.

Übersicht über die Ergebnisse.

Wenn wir im folgenden die Bedingungen zusammenstellen, welche für die Ozondarstellung auf dem Wege der Elektrolyse, sich als die günstigsten erwiesen haben, so meinen wir damit die Bedingungen, unter denen man die höchste Ozonkonzentration erhält, also 100 % igem Ozon am nächsten kommt.

1. Elektrodenmaterial: Ausser Platin wäre nach früheren Befunden (siehe KREMANN l. c.) noch Bleisuperoxyd in Betracht gekommen. Für hohe Ozonkonzentrationen und die dazu notwendigen hohen Stromdichten kommen Blei- bzw. Bleisuperoxydanoden auch in Schwefelsäure nicht in Betracht, weil sie relativ rasch zerstört werden. Alle anderen Metalle sind schon längst als ungeeignet befunden worden. Es bleibt also nur Platin bzw. Platiniridium übrig.

2. Elektrodenform: Die beste Elektrodenform hat eine Elektrode, bei der die zur Elektrolyse nicht verwendete Seite des Platins durch möglichst schnellfließende Kühlmittel gekühlt wird. Es ist unzweckmässig, z. B. im Falle der Verwendung eines Platinröhrchens, die ganze Oberfläche dieses Röhrchens zur Elektrolyse zu benutzen, sondern man wird die höchsten Ausbeuten erhalten, wenn man die Oberfläche teilweise derart durch Nichtleiter abdeckt, z. B. mit Glas überschmilzt, daß horizontal verlaufende, möglichst schmale

¹ NERNST, *Theoretische Chemie*, 4. Aufl., S. 217, (1903).

Striche oder Punktreihen des Elektrodenmaterials übrigbleiben. Die Verwendung eines Kühlmittels sorgt dafür, daß die stets vorhandene katalytische zerstörende Wirkung des Metalles auf das entstandene Ozon durch Temperatursteigerung nicht noch erhöht wird.

Horizontal verlaufende, möglichst schmale Platinstreifen setzen die Erwärmung des Elektrolyten dicht an der Elektrode auf ein Minimum herab und ermöglichen, daß das entstandene Ozon schnell aufser Kontakt mit Platin kommt.

3. Politur der Elektrode: Um die zerstörende Wirkung des Platins auf das Ozon zu vermindern, ist es außerdem zweckmäßig, die Oberfläche des Platins, deren Größe die zerstörende Wirkung proportional sein dürfte, möglichst zu reduzieren, d. h. zu polieren; geeignet hierzu ist die Verwendung der Elektrode als Anode in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.3 und darüber.

4. Kühlmittel: Unter den Kühlmitteln zur Innenkühlung scheint dasjenige am geeignetsten zu sein, welches die größte spezifische Wärme hat, im allgemeinen also Wasser; bei Temperaturen unter 0° ist aus diesem Grunde also Chlorcalcium besser als Alkohol.

5. Elektrolyt: Als bester Elektrolyt hat sich in Übereinstimmung mit den meisten älteren Angaben Schwefelsäure erwiesen.

6. Konzentration: Die geeignetste Konzentration liegt unter allen Umständen unter der Konzentration der bestleitenden Schwefelsäure, deren spez. Gew. 1.223 beträgt. Wir sind der Ansicht, daß es darauf ankommt, dicht vor der Elektrode möglichst gutleitende Schwefelsäure zu haben und dies ist infolge der an der Elektrode stattfindenden Konzentrationsvermehrung nur dann möglich, wenn man zur Elektrolyse eine Säure verwendet, die verdünnter ist als die bestleitende Schwefelsäure. Dann wird bei gleicher Stromdichte an der Elektrode die Erwärmung ein Minimum.

7. Stromdichte: Aus obiger Anschauung ergibt sich, daß zwischen Stromdichte und Säurekonzentration eine nahe Beziehung besteht. Je höhere Stromdichten man verwendet, um so verdünnter muß die Säure sein, damit bei der intensiveren Anreicherung das Maximalleitvermögen an der Elektrode nicht überschritten wird. Es gibt also nicht, wie man bisher meinte, eine bestimmte, günstigste Säurekonzentration, sondern die beste Säurekonzentration ist für jede Stromdichte eine andere.

Für Stromdichten zwischen 80—90 Ampère pro Quadratcentimeter ist die beste Säure solche vom spez. Gew. 1.07.

8. Temperatur: Die Temperatur der Elektrode ist möglichst niederzuhalten, um die zerstörende Wirkung des Platins auf das Ozon zu lähmen. Erreicht wird dies dadurch, daß man die Geschwindigkeit des Kühlmittels groß wählt, um die Dicke der adhärierenden Schicht zu verkleinern, und dadurch, daß man möglichst kaltes Kühlmittel verwendet.

Das Kühlhalten des gesamten Elektrolyten ist von untergeordneter Bedeutung.

9. Trennung der Räume. Anoden und Kathodenraum sind zweckmäßig durch Diaphragmen zu trennen, damit die Lösung im Anodenraum an Ozon gesättigt bleibt.

10. Maximalkonzentration: Unter Einhaltung all dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es dauernd ohne Angriff des Elektrodenmaterials bei Kühlung durch Wasser von 18° C Sauerstoff mit 23 % Ozon darzustellen, bei Innenkühlung durch Chlorcalciumlösung von -14° sind wir bis zu 28 % igem Ozon gekommen.

11. Energieausbeute: Die beste Energieausbeute, die wir zu verzeichnen haben, ist 7.18 g O₃ pro Kilowattstunde und zwar in Form von 21.43 % igem bei Kühlung durch Leitungswasser. Der Spannungsverbrauch betrug dabei 7.8 Volt, er dürfte sich zweifellos noch verringern lassen.

Berlin, I. Chem. Institut der Universität, im Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1906.

Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Wolframs.

Von

OTTO RUFF.

(Gemeinschaftlich mit FRITZ EISNER und WILHELM HELLER.)

Mit 2 Figuren im Text.

Vor Jahresfrist machten wir in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft eine kurze Mitteilung über die Bildung von gasförmigem Wolframhexafluorid aus Wolframhexachlorid und wasserfreier Flußsäure.¹ Die Schwierigkeiten, welche wir bei der Darstellung jenes Gases gefunden und welche die exakte Ermittlung der Eigenschaften desselben fast unmöglich gemacht hatten, veranlaßten uns zur Ausarbeitung neuer Darstellungsmethoden und zur Ausdehnung unserer Versuche auch auf die beiden Oxychloride des sechswertigen Wolframs. Die hierbei gesammelten Erfahrungen vermittelten uns eine exakte Kenntnis der Eigenschaften des Wolframhexafluorids und ermöglichten uns die Herstellung und Untersuchung des Wolframoxytetrafluorids. Dagegen haben unsere Versuche zur Darstellung von Wolframdioxydifluorid auch im günstigsten Falle nur zu einem Gemenge dieser Substanz mit Wolframoxytetrafluorid geführt.

Die Darstellung des Wolframhexafluorids

gelang uns in befriedigender Weise zunächst durch Verbesserung unseres früher benutzten Verfahrens, welches auf der Umsetzung von Wolframhexachlorid mit wasserfreier Flußsäure beruhte, dann aber auch durch doppelte Umsetzung von Arsen trifluorid resp. Antimonpentafluorid mit Wolframhexachlorid.

¹ RUFF und EISNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 88, 742.

Darstellung von Wolframhexafluorid aus Wolframhexachlorid und Flusssäure:

Bei unseren früher beschriebenen Versuchen haben wir das aus Wolframhexachlorid und wasserfreier Flusssäure in verschlossener Kupferbombe bereitete Gemisch von Wolframhexafluorid, Salzsäure und überschüssiger Flusssäure so getrennt, daß wir bei -70° erst die Salzsäure abdestillierten, dann das bei gewöhnlicher Temperatur folgende Gemisch von Wolframhexafluorid und Flusssäure über Koksstückchen leiteten, welche mit Titanetetrachlorid getränkt waren, wodurch die Flusssäure gebunden wurde, während Salzsäure entwich, und schließlich das Wolframhexafluorid selbst in einer innen paraffinierten, auf -70° gekühlten Glasvorlage kondensierten. Die zu all diesen Operationen verwendeten Kupfer- und Glasgefäße erwiesen sich als nur wenig widerstandsfähig gegen die vereinte Wirkung des in Spuren stets gegenwärtigen Fluorwasserstoffs und des Wolframhexafluorids, so daß nur sehr geringe Mengen des neuen Gases in befriedigender Reinheit gewonnen werden konnten, während die Hauptmasse in dem Kupferapparat zu niederen blaugefärbten Wolframfluoriden resp. in den Glasgefäßen zu Oxyfluoriden umgesetzt wurde.

Um größere Mengen Gas nach diesem Verfahren erhalten zu können, mußte dasselbe in Platinapparaten dargestellt werden, und da solche bei erhöhtem Druck nicht zu verwenden sind, mußte auch das Verfahren selbst entsprechend umgeändert werden.

Die Form und GröÙe der einzelnen Teile der Platinapparatur ergibt sich aus beistehender Zeichnung (Figur 1); die Darstellung des Fluorids geschieht in derselben wie folgt:

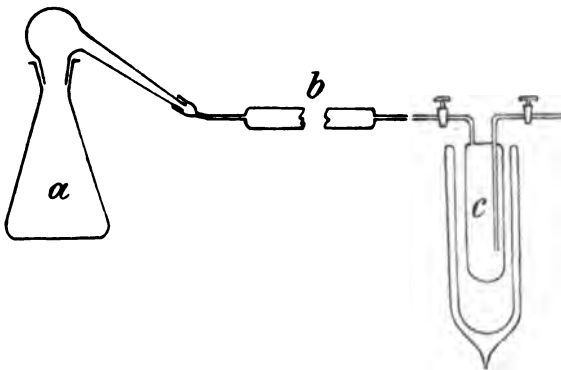


Fig. 1.

In der Retorte *a* werden durch eine gute Kältemischung 10 g Flußsäure (aus ca. 40 g Kaliumfluoridfluorwasserstoff) kondensiert und diesen hernach ungefähr ebensoviel Wolframhexachlorid hinzugefügt. Darauf wird der Retortenhelm aufgesetzt und an seiner Endöffnung ein kupfernes, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr angeschlossen, um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten; man überläßt nun das Ganze, ohne die Kältemischung zu erneuern, sich selbst. Von Zeit zu Zeit wird das Trockenrohr gelöst, um die nach wenigen Minuten schon austretenden Gase — Salzsäure und Flußsäure — auf Wolframhexafluorid zu prüfen. Dasselbe erscheint, wenn die Kältemischung sich auf ca. -2° erwärmt hat und kann dann leicht durch einen blauen Beschlag auf einem blanken Silberblech, das man in den Dampf hineinhält, nachgewiesen werden. Nun wird an Stelle des kupfernen Chlorcalciumrohres ein ca. 40 cm langes und $1\frac{1}{2}$ cm weites Platinrohr *b*, das mit Titan-tetrachlorid getränkte Koksstückchen¹ von Erbsengröße enthält, über das Helmeende geschoben, dann wird das Platinrohr zum Auffangen des Wolframhexafluorids mit einem Zweihahnkolben aus Platin *c* verbunden, welcher durch eine Alkohol-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt wird, und schließlich wird das Austrittsrohr des Zweihahnkolbens durch ein kupfernes Chlorcalcium-Trockenrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit bewahrt. Gedichtet werden die ineinander gesteckten Verbindungsstellen der einzelnen Teile durch geschmolzenen Schwefel oder Paraffin. Die Reaktion ist, bald nachdem die die Platinretorte umgebende Kältemischung Zimmertemperatur angenommen hat, auch beendet.

Das in dem vorgelegten Zweihahnkolben verdichtete Hexafluorid ist noch mit geringen Mengen Salzsäure und Flußsäure verunreinigt, die der Umsetzung mit dem Titan-tetrachlorid entgingen. Um sie zu beseitigen, werden einige ccm Titan-tetrachlorid zu dem noch unreinen Hexafluorid durch Abkühlung des Zweihahnkolbens ein-

¹ Möglichst reiner Koks wird zerkleinert, in einem paraffinierten Becherglase mit wässriger Flußsäure 8 Tage lang ausgezogen, im Soxhletapparat zur Entfernung der letzten Reste Flußsäure mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen, bei 120° getrocknet und vor jedesmaligem Gebrauch im Porzellantiegel ausgeglüht. Um die Koksstückchen mit Titan-tetrachlorid innig zu tränken, werden sie mit diesem in einem durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit geschützten Reagenzrohr bis zum Sieden des Titan-tetrachlorids erhitzt, darauf in ein auf einer Saugflasche befestigtes Rohr geschüttet, auf dessen Boden sich eine Filterplatte befindet und so von dem überschüssigem Titan-tetrachlorid befreit.

gesogen und darauf die Hähne geschlossen; nun läßt man die Vorlage durch Herausnehmen aus der Kältemischung sich für wenige Augenblicke bis auf -20° erwärmen, schüttelt tüchtig durch, kühlt wieder auf -75° und öffnet dann durch rasches Drehen des Hahns. Das Erwärmen, Umschütteln, Abkühlen und Wiederöffnen wird mehrere Male wiederholt. Schließlich sind in der Vorlage als Verunreinigungen nur noch flüssiges Titan-tetrachlorid, festes Titan-tetrafluorid und etwas Salzsäuregas anwesend. Zur Reinigung von dem letzteren wird die Platinvorlage bei -70 — 80° auf 3—4 mm Druck evakuiert. Leider geht hierbei mit der Salzsäure auch etwas Wolframhexafluorid, infolge der bei dieser Temperatur schon merkbaren Dampftension des letzteren, verloren. Zur Trennung vom Titan-tetrachlorid und Titan-tetrafluorid wird das Gas schließlich in der wiederholt beschriebenen Weise¹ aus der Platinvorlage in einen vorher evakuierten zweiten Platin-kolben oder entsprechenden Glaskolben überdestilliert.

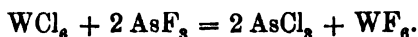
Die Ausbeute an reinem Wolframhexafluorid beträgt ca. 30 %, der Theorie, gegenüber einigen wenigen Prozenten nach dem früheren Verfahren. Das gewonnene Gas ist so rein, daß es selbst in völlig trockenen Glasgefäßen stundenlang haltbar ist, es schmilzt bei $+2\frac{1}{2}^{\circ}$ und siedet bei 19.5° . (760 mm B.)

Darstellung von Wolframhexafluorid aus Wolframhexachlorid und Arsentrifluorid.

Auch bei diesem Verfahren führt die Darstellung des Fluorids in Glasapparaten nur zu sehr geringer Ausbeute; dieselbe wird daher gleichfalls am besten in Platinapparaten ausgeführt, bietet dann aber keine erheblichen Schwierigkeiten und dürfte sich stets da empfehlen, wo es sich um eine rasche Darstellung dieser Verbindung ohne allzu große Ansprüche an deren Reinheit handelt.

Die von uns benutzte Versuchsanordnung enthält an Platinapparaten nur einen Fraktionskolben mit Kühlrohr; die daran sich anschließende Vorlage kann aus Glas sein, von gleicher Form wie die Vorlage der Figur 2.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Man bringt die doppelte Menge der Theorie des frisch destillierten Arsentrifluorids in den in einer Kältemischung stehen-

¹ RUFF und ALBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 53.

den Platinfraktionskolben, dessen Kühlrohr schräg nach oben gerichtet als Rückflusskühler dient und dichtet an letzteren die völlig trockene, mit übergreifendem Ansatz versehene Glasvorlage mit Schwefel an; die Vorlage wird mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure gekühlt. Sobald das Arsentrifluorid die Temperatur der Kältemischung angenommen hat, wird auch das Wolframhexachlorid hinzugegeben und danach die Kältemischung wieder entfernt. Das Wolframhexachlorid löst sich in dem schmelzenden Arsentrifluorid zu einer blauen Flüssigkeit, aus der alsbald Wolframhexafluoriddämpfe entweichen. Die Temperatur des Platinkolbens wird allmählich bis zum Sieden des Arsentrifluorids erhöht und 10 Minuten bei dieser Temperatur gelassen; dann ist alles Wolframhexafluorid übergegangen,¹ enthält jedoch noch erhebliche Mengen Arsentrifluorid. Um es von diesem zu befreien, wird an die erste Glasvorlage eine ebenso geformte zweite mit Schwefel angedichtet und darauf das Gas bei einer $+10^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur in diese, welche durch feste Kohlensäure gekühlt wird, überdestilliert.² Diese Operation wird nochmals wiederholt und man erhält dann das Wolframhexafluorid als schneelig weisse Masse, die bei $+2\frac{1}{2}^{\circ}$ zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmilzt und bei $19-20^{\circ}$ siedet. Die Ausbeute beträgt bis zu $60-80\%$ der Theorie. Trotz des wiederholten Fraktionierens enthält das Gas aber immer noch geringe Mengen Arsentrifluorid, welche dessen Umsetzung mit Glas anscheinend katalytisch beschleunigen; es geht dabei in das unten beschriebene Wolframoxytetrafluorid über.

Darstellung des Wolframhexafluorids aus Wolframhexachlorid und Antimonpentafluorid.

Dies Verfahren ist entschieden das eleganteste. Es läßt sich in Glasgefäßen durchführen und liefert in der kürzesten Zeit und bei Aufwand der wenigsten Arbeit sofort reines Gas, so daß man dasselbe selbst in Vorlesungsversuchen vorführen kann, indem man die Reaktion zwischen Wolframhexachlorid und Fluorid der Gleichung

¹ Im Rückstand verbleiben das überschüssige Arsentrifluorid und das gebildete Arsentrichlorid und lassen sich durch Destillation daraus in quantitativer Ausbeute leicht einzeln erhalten.

² Die Destillation geschieht in der üblichen Weise an der Quecksilberpumpe.



entsprechend, im Reagenzglas vor sich gehen läßt. Der Nachteil des Verfahrens liegt jedoch in der vorher nötigen Beschaffung von Antimonpentafluorid,¹ dessen Darstellung die Anwendung von Platinfäßen zur notwendigen Voraussetzung hat.² Da die Reaktion zwischen Wolframhexachlorid und Antimonpentafluorid unter Umständen explosionsartig verlaufen kann, so muß das Antimonpentafluorid dem Wolframhexachlorid allmählich hinzugefügt werden.

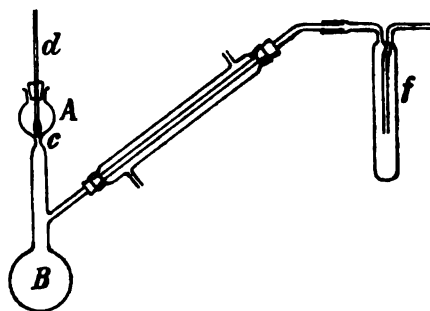


Fig. 2.

Es läßt sich dies in einfachster Weise mit Hilfe beistehenden Apparates erreichen. In den Kolben *B* kommt das Wolframhexachlorid und in die Kugel *A* das Antimonpentafluorid. Durch vorsichtiges Lüften des Schliffes *c* mittels des Glasstabes *d* läßt man das Antimonpentafluorid vorsichtig in *B* einlaufen, bis weiterer Zusatz keine Reaktion mehr hervorbringt. Schließlich wird der Inhalt des Kolbens noch erhitzt (nicht über 90°), um auch das gelöste Wolframhexafluorid überzutreiben. Das in der Vorlage *f* gesammelte Wolframhexafluorid enthält etwas Chlor aus dem bei der Reaktion gebildeten Chlorofluorid, welches aber durch einfaches Auftauchenlassen und einmaliges Aufsieden des Wolframhexafluorids leicht zu entfernen ist. Die Ausbeute erreicht auch nach diesem Verfahren 60—80% der Theorie. Das Fluorid ist so rein, wie das nach dem ersten Verfahren bereitete, schmilzt bei + 2½°, und siedet bei 19½°.

¹ Antimontrifluorid sowie Antimontrifluorid und Brom lassen sich nicht verwenden.

² Über die Darstellung von Antimonpentafluorid s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, letztes Heft. 1906.

Das chemische und physikalische Verhalten des Wolframhexafluorids.

Das Wolframhexafluorid ist ein farbloses Gas, etwa 10 mal so schwer als Luft und somit das schwerste aller bekannten Gase. Gleichzeitig ist es das erste bisher dargestellte, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Metallfluorid. Bei Atmosphärendruck verdichtet es sich unter 19.5° zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die unter $2\frac{1}{2}^{\circ}$ zu einer weißen festen Masse erstarrt.

Zur Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte der verschiedenen Proben des neuen Fluorids wurde die in Fig. 2 gezeichnete Glasvorlage, welche 1 bis 8 ccm festes Hexafluorid enthielt, mit einem Manometer und der Quecksilberluftpumpe verbunden, evakuiert und dann unter Beobachtung von Temperatur und Druck in einem Schwefelsäurebad sehr langsam erwärmt. Das Fluorid schmolz in allen Fällen ziemlich scharf bei $+2\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ und zeigte dann 375 mm Druck (red.); bei 15° war sein Druck = 649 mm (red.), bei 19° 751 mm (red.) und 19.5° 760 mm.

Da die Schmelz- und Siedepunkte und die äußere Beschaffenheit der nach dem 1. und 3. Verfahren hergestellten Gasproben keinen Unterschied aufwiesen, so fand zu erneuter Dichtebestimmung nur nach dem dritten Verfahren hergestelltes Gas Verwendung. Die Bestimmung selbst wurde nach der von uns stets gebrauchten, früher beschriebenen Methode¹ ausgeführt, indem das Gas in reine völlig trockene Glaskolben von bekanntem Inhalt und Gewicht mit kapillarem Ansatz unter Beobachtung von Druck und Temperatur überdestilliert und gewogen wurde. Es wurde in ziemlicher Übereinstimmung mit den früher ermittelten Werten die Dichte des Hexafluorids zu 303 gefunden, (Theorie 298).

Gewicht des Gases 0.736 g 18.5°C 765.2 mm Bar. (0° red.)

Volum 57.69 ccm

Dichte = 303 (298 Theorie).

Das Wolframhexafluorid ist gegen Wasser außerordentlich empfindlich; es zersetzt sich mit demselben unter Abscheidung von gelbem Wolframsäurehydrat; deshalb wohl in erster Linie ist dessen Darstellung weder BERZELIUS² noch RICHÉ³ noch MARIGNAC⁴ gelungen. Es raucht stark an der Luft unter Bildung bläulichweißer Nebel.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 88, 53.

² Pogg. Ann. 4, 147.

³ Ann. chim. phys. 50, 41.

⁴ Compt. rend. 55, 889.

Von wäßrigem Ammoniak und Alkalien wird es leicht und vollständig absorbiert; desgleichen von Alkalifluoriden, mit denen es Doppelverbindungen bildet. Gasförmiges Ammoniak reagiert mit Wolframhexafluorid äußerst heftig unter Bildung eines festen braunen Körpers; bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Wolframhexafluorid im geschlossenen Schiefsrohr bildet sich neben unlöslichem Ammoniumfluorid eine klare Lösung, die beim Eindunsten eine feste, weiße Masse zurückläßt. Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Blei, Antimon, Quecksilber und Kupfer greifen Wolframhexafluorid, besonders wenn es noch geringe Mengen Flußsäure enthält, rasch an und bedecken sich mit einem blauen bis grauen Beschlag; als unbedingt beständig gegen das Gas erwiesen sich nur Gold und Platin.

Das Wolframoxytetrafluorid.

Wolframoxytetrafluorid läßt sich entweder durch Umsetzung von Wolframoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure oder durch Erhitzen von Wolframtrioxyd mit Bleifluorid (Wismutfluorid, Kryolith) erhalten.

Das als Ausgangsmaterial für das erste Verfahren dienende Wolframoxytetrachlorid stellt man sich am einfachsten nach dem Verfahren Roscoe's¹ dar, der gasförmiges Wolframhexachlorid über erhitztes Wolframdioxydichlorid leitet.

In Anlehnung an Roscoe's Vorschrift führten wir die Darstellung in folgender Weise aus:

Ein ungefähr 50 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wurde mit Hexachlorid und Dioxydichlorid beschickt und zwar in der Weise, daß das erste Drittel des Rohres das Hexachlorid, der mittlere Teil das Dioxychlorid faßte, während der übrige Teil frei blieb für die Aufnahme des sich bildenden Oxytetrachlorids. Der mittlere Teil des Rohres befand sich in einem Asbestkästchen und wurde in diesem auf 230° gehalten. Während der ganzen Operation durchstrich den Apparat ein mäßiger, sehr gut getrockneter Kohlensäurestrom.

Nachdem alle Luft verdrängt war, wurde das im vorderen Teil des Rohres befindliche Wolframhexachlorid mit der freien Flamme soweit erhitzt, daß es langsam wegsiedete. Der Kohlensäurestrom führte den Dampf über das erhitzte Dioxydichlorid, wo die Umsetzung erfolgte. Das in prächtig rotgefärbten Nadeln kristallisierende Wolframoxytetrachlorid setzte sich in dem kalten Ende des Rohres ab. Das erhaltene Material war mit Spuren Hexachlorid und Dioxydichlorid verunreinigt. Zur weiteren Rektifikation wurde es

¹ *Ann. Chem.* 162, 351.

durch Erhitzen auf wenige Grade über seinen Siedepunkt im Kohlensäurestrom umsublimiert. Dessen Analyse ergab folgende Resultate:

0.5371 g Substanz ergaben 0.2879 g Wolfram und 0.9054 g AgCl.
 Berechnet für Wolframoxytetrachlorid: 53.80 % W; 41.52 % Cl.
 Gefunden „ „ 53.60 % W; 41.70 % Cl.

Für die Überführung des Wolframoxytetrachlorids in das Fluorid mit Hilfe von wasserfreier Flußsäure erwies sich nach mancherlei anderen in dieser Richtung angestellten Versuchen schliesslich folgender Weg als der geeignetste:

I. Darstellung von Wolframoxytetrafluorid.

In einer mit Helm versehenen Platinretorte werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit einige Gramm wasserfreier Flußsäure kondensiert und hernach mit der gleichen Gewichtsmenge Wolframoxytetrachlorid versetzt. Darauf wird die Retorte sorgfältig durch den Helm geschlossen, an diesen ein kurzes Chlorcalcium-Trockenrohr angebracht und mit geschmolzenem Paraffin gedichtet. Damit die Flußsäure nicht zu schnell entweichen kann, verbleibt die Retorte in einer guten, zeitweise zu erneuernden Eis-Kochsalz-Kältemischung von -20° drei Stunden lang. Alsdann überläßt man Kältemischung und Apparatur 24 Stunden lang sich selbst. Nach dieser Zeit hat die Retorte Zimmertemperatur angenommen und der größte Teil der überschüssigen Flußsäure ist weggedampft. Die Retorte wird nunmehr in einem Schwefelsäurebade allmählich bis auf 280° erhitzt, während gleichzeitig ihr Hals und Helm gekühlt werden, damit sich dort das Wolframoxytetrafluorid festsetzen kann. Zum Zwecke der Kühlung werden diese beiden Teile mit einer Bleischlange umwunden, durch die kontinuierlich ein kräftiger Wasserstrom fließt. Während der ganzen Operation bleibt das kupferne Chlorcalciumrohr am Helmende angeschlossen. Nachdem die Retorte eine halbe bis dreiviertel Stunde auf einer Temperatur von 280° verblieben ist, wird der Helm gelöst; das Wolframoxytetrafluorid (als eine feste, schneeweiße Masse) hat sich dann in diesem angesetzt; bei sehr sorgfältiger Arbeit erreicht die Ausbeute 70% der Theorie.

Die Analyse des Wolframoxytetrafluorids, welches in einem paraffinierten Wägegläschen unmittelbar nach der Darstellung zur Wägung gebracht wurde, führten wir nach der schon früher beschriebenen Methode aus:

0.8414 g Substanz ergaben: 0.7070 g WO_3 und 0.3120 g SiF_4 .
 0.1745 g „ „ 0.1466 g WO_3 .

Beerechnet für WOF_4 : 66,66 % W, 27,54 % F.

Gefunden: 66.64 %, 66.59 % W, 27.09 % F.

II. Darstellung von Wolframoxytetrafluorid.

Erhitzt man Wolframtrioxyd ($1\frac{1}{2}$ Teil) mit Bleifluorid (1 Teil) oder äquivalenten Mengen Wismutfluorid oder Kryolith unter Ausschluss aller Feuchtigkeit im Luftstrom, Platinschiffchen und Platinrohr, welches letzteres sich in einem elektrisch geheizten Röhrenofen befindet, so tritt bei heller Rotglut eine Reaktion ein, die im Verlaufe einiger Stunden auch bei Verwendung eines grossen Überschusses von Wolframtrioxyd (z. B. 2—3 Tle. WO_3 ; 1 TL PbF_2) zur Bildung von Wolframoxytetrafluorid führt; dasselbe setzt sich in Form eines aus zarten Blättchen bestehenden Sublimats an den zu kühlenden vorderen Teil des Rohres an; ausserdem entsteht ein Bleiwolframat, welches nach dem Erkalten in Form grauglänzender Nadeln das Schiffchen erfüllt; die abziehenden Gase enthalten auch noch nach ihrer Abkühlung auf Zimmertemperatur geringe Mengen eines Wolframfluorids. Dasselbe dürfte aber kaum Wolframhexafluorid, sondern wieder Oxytetrafluorid sein, da bei stärkerer Abkühlung der Gase sich immer nur Flocken des letzteren, aber keine Flüssigkeit abscheiden lassen.¹

Analyse: 0.3574 g Substanz 0.2940 g WO_3 , 0.1343 g SiF_4 .

0.1072 g Substanz 0.0900 g WO_3 .

Berechnet für WOF_4 : 27.54 % F, 66.66 % W.

Gefunden: 27.41 % F, 65.18; 66.60 % W.

Treten bei der beschriebenen Reaktion auch nur Spuren Wasserdampf in das Platinrohr ein, so erhält man ein fluorärmeres Oxyfluorid, eventuell selbst Wolframtrioxyd (s. u. bei Wolframdioxydifluorid).

Das chemische und physikalische Verhalten des Wolframoxytetrafluorides.

Wolframoxytetrafluorid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur weisser, kompakt oder in zarten Blättchen kristallisierender, ausserordentlich hygroskopischer Körper. An feuchter Luft färbt es sich

infolge Ausscheidung von Wolframsäure bald gelb und zerfließt schließlich.

Bleibt es auf einer Metallunterlage an der Luft liegen, so färbt es sich blau, weil offenbar das Metall reduzierend wirkt. Das Wolframoxytetrafluorid schmilzt bei 110° und siedet bei 185 bis 190° . Die Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen wurden in einem 12 cm langen, $\frac{1}{2}$ cm weiten, einseitig zugeschmolzenen und gut getrockneten Glasrohr vorgenommen, dessen Boden mit Platinblech ausgelegt war. Um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten, war das Glasrohr nach oben hin durch einen durchbohrten Gummistopfen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen.

In Wasser löst sich das Wolframoxytetrafluorid unter Erwärmen klar auf. Da die Reaktion sehr heftig ist, entweichen dabei stets etwas Flußsäuredämpfe. Nach wenigen Minuten scheidet sich aus der Lösung gelbes Wolframsäurehydrat aus.

Wolframoxytetrafluorid ist unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform und absolutem Alkohol. In trockenem Benzol löst es sich in geringen Mengen; sofern es feucht ist, tritt es mit ihm unter Bildung von Verbindungen niederer Oxydationsstufen des Wolframs in Reaktion. Mit Äther tritt unter Wärmeentwicklung teilweise Lösung ein; in Essigsäureanhydrid ist es löslich unter teilweiser Zersetzung und Gelbfärbung.

Das Wolframoxytetrafluorid nimmt in der Kälte nahezu $\frac{1}{2}$ Molekül Ammoniak auf und färbt sich dabei orange.

Über die Substanz wurde in einem Platinschiffchen und Glasrohr trockenes Ammoniak geleitet, bis Konstanz eingetreten war. 0.6676 g Substanz ergaben nach 3 Stunden 0.6859 g und blieben dann konstant, hatten also 0.0183 g Ammoniak aufgenommen. (Berechnet für $\text{WOF}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{NH}_3$ 0.0205 g.)

Die Ammoniakverbindung überzieht sich bei der geringsten Berührung mit der Luft mit einer weißen Haut; sie ist unlöslich in flüssigem Ammoniak, und löst sich in Wasser unter Zischen und Erwärmung, wobei vorübergehend eine Blaufärbung eintritt. Die wässrige Lösung trübt sich bei längerem Stehen an der Luft und scheidet schließlich gelbes Wolframsäurehydrat aus. Beim Erhitzen für sich schmilzt der Körper und zersetzt sich dabei unter Bildung von Ammoniumfluorid und Entwicklung von Flußsäuredämpfen, während blaue Wolframoxyde zurückbleiben. Beim Erhitzen im Ammoniakstrom verpufft er unter Entwicklung eines grau-braunen Dampfes. Zurück bleibt eine schwarze Masse, die sich an der Luft blau färbt und dabei Flußsäuredämpfe entwickelt. Es tritt hier eine Reduktion des sechswertigen Wolframs unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumfluorid ein.

Beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über Wolframoxytetrafluorid findet nur eine oberflächliche Einwirkung statt; infolge teilweiser Reduktion färbt sich das Fluorid dabei blau.

Metalle wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Zinn, Zink, Arsen, Wismut, Blei, Silber werden in der Kälte von Wolframoxytetrafluorid nicht angegriffen, wohl aber wird in der Wärme, oder wenn es feucht ist, das Metall blau beschlagen.

Versuche zur Darstellung von reinem Wolframdioxydifluorid.

Durch Umsetzung von Wolframdioxydichlorid mit wasserfreier Flußsäure oder von Wolframtrioxyd mit Fluoriden hofften wir auch zu Wolframdioxydifluorid kommen zu können.

Wolframdioxydichlorid wird gleichfalls am besten nach Roscoons Vorschrift dargestellt und zwar durch Einwirkung von Chlor auf Wolframdioxyd. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung und Bildung eines dicken gelben Dampfes vor sich, der sich zu hellgelben vierseitigen Blättchen verdichtet. Das erhaltene Produkt ist sofort ziemlich rein. Durch Umsublimieren läßt es sich nicht weiter reinigen, da es selbst bei ganz vorsichtigem Erhitzen und langsamster Sublimation teilweise nach folgender Gleichung zerfällt: $2\text{WO}_2\text{Cl}_2 = \text{WOCl}_4 + \text{WO}_3$. Diese Zersetzung läßt sich deutlich an der Bildung des rotgefärbten Oxytetrachlorids erkennen. Die folgenden Analysenresultate bestätigen die genügende Reinheit des Produktes:

0.4090 g Substanz ergaben	0.2658 g Wolfram	und	0.4050 g AgCl.
Berechnet für Wolframdioxydichlorid:	64.11 % W;	24.74 % Cl.	
Gefunden „ „	64.93 % W;	24.89 % Cl.	

Flüssige wasserfreie Flußsäure wirkt aber auf Wolframdioxydichlorid nicht ein und gasförmige Flußsäure reagiert erst bei stärkerem Erhitzen bis auf etwa 180° unter Bildung geringer Mengen Salzsäure.

Da das Wolframdioxydichlorid sich schon bei Temperaturen, die weit unter der Temperatur seines Siedepunktes liegen nach folgender Gleichung zersetzt:



so war Wolframoxytetrachlorid gebildet worden, und dieses war mit der Flußsäure in Reaktion getreten.

Beim Erhitzen von Wolframtrioxyd mit Bleifluorid (Wismutfluorid, Kryolith, Flußspat) unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit, bildet sich, wie schon oben erwähnt, auch bei Verwendung eines großen Überschusses von Wolframtrioxyd nur Wolframoxytetra-

fluorid. Es geht hieraus hervor, daß sich das Dioxydifluorid bei Rotglut (früher ist das Eintreten der Reaktion nicht zu erreichen) ähnlich dem Wolframdioxydichlorid nach der Gleichung



zersetzt.

Gelangen zu dem gebildeten Wolframoxytetrafluoriddampf Spuren Wasserdampf, wie z. B. beim Erhitzen des oben erwähnten durch ein lose übergeschobenes Porzellanrohr geschützten Platinrohrs im Leuchtgasgebläse, statt in elektrisch geheiztem Röhrenofen, so wird das Wolframoxytetrafluorid teilweise zu einer fluorärmeren Verbindung — wohl dem Dioxydifluorid — zersetzt und man erhält ein weißes, blättrig — kristallinisches, etwas zusammengesintertes, sehr hygroskopisches Sublimat, welches der Analyse zufolge aus etwa 33% Wolframdioxydifluorid und 67% Wolframoxytetrafluorid besteht.¹

Analyse: 0.2232 g Substanz 0.0714 g SiF_4 ; 0.0744 g Substanz 0.0638 g WO_3 .

Berechnet für 33% WO_2F_2 und 67% WOF_4 : 23.31% F, 68.56% W.
Gefunden: 23.39% F, 67.87% W.

Treten in das Platinrohr noch größere Mengen Wasserdampf ein, wie z. B. beim Erhitzen des Rohres ohne Porzellanrohrschutz in einer Leuchtgasflamme, so zersetzt sich das aus dem Reaktionsgemisch entwickelte Wolframoxytetrafluorid unter Bildung von Flußsäure selbst zu Wolframtrioxyd.

Hiernach scheint das Dioxydifluorid bei niedriger Temperatur durchaus beständig zu sein, und dessen Darstellung möglich durch geeignete Umsetzung von Wolframoxytetrafluorid mit Wasserdampf. Die Versuche in dieser Richtung haben wir aber nicht weiter fortgesetzt, da unsere Platinapparate dabei sehr stark litten; und ähnliche Gründe hielten uns auch davon ab, die naheliegende Umsetzung von Wolframdioxyd mit Fluor näher zu studieren, die zweifellos gleichfalls zu mehr oder minder reinem Wolframdioxydifluorid führen dürfte.

Die chemischen Eigenschaften des Gemisches von Wolframoxytetrafluorid mit Wolframdioxydifluorid sind ziemlich die gleichen,

¹ Ein derartiges Produkt dürfte auch SEEMANN unter Händen gehabt haben, der beim Erhitzen von Wolframsäure mit „Fluoriden“ (?) die Bildung eines schön kristallinischen Sublimats von schmutzig graublauer Farbe beobachtet hat. *Zeitschr. analyt. Chem.* 44, 382.

wie diejenigen des reinen Oxytetrafluorids, so daß ähnliches auch von dem reinen Dioxyfluorid anzunehmen sein dürfte.

Zusammenfassung.

Die Arbeit behandelt die Darstellung und die Eigenschaften des Wolframhexafluorids und Wolframoxytetrafluorids.

Es werden drei verschiedene Vorschriften zur Darstellung von Wolframhexafluorid aus Wolframhexachlorid angegeben:

1. Des letzteren Umsetzung mit Flusssäure.
2. Dieselbe mit Arsen trifluorid.
3. Dieselbe mit Antimonpentafluorid.

Die dritte Vorschrift ist, wenn Antimonpentafluorid vorhanden, in Glasapparaten ausführbar, sonst ist die zweite der bequemste Weg. Es folgt dann eine Beschreibung des physikalischen und chemischen Verhaltens des Wolframhexafluorids.

Im weiteren wird die Darstellung von Wolframoxytetrafluorid, einerseits aus Wolframoxytetrachlorid und wasserfreier Flusssäure, andererseits aus Wolframtrioxyd und Blei- oder Wismutfluorid beschrieben und werden dessen physikalische und chemische Eigenschaften näher studiert.

Versuche zur Darstellung eines Wolframdioxydifluorids haben nur zu einem Gemenge dieses Fluorids mit dem Wolframoxytetrafluorid geführt.

Danzig, Anorg. u. Elektrochem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1906.

Über Dichte und Prozentgehalt wässriger Überchlorsäurelösungen.

Von

K. VAN EMSTER.

Mit 1 Figur im Text.

Seit längerer Zeit dient die Überchlorsäure in der chemischen Analyse zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Kaliums.¹ Ebenso kann sie zur Gewichtsbestimmung des Rubidiums² verwendet werden. Es ist nun auffällig, daß mit Ausnahme einer einzigen Angabe³ nichts über den Gehalt und die Dichte der wässrigen Lösung dieser Säure bekannt ist. Auf Veranlassung von Herrn Professor RIMBACH habe ich deshalb die Beziehungen zwischen Gehalt und Dichte der Überchlorsäurelösungen vom Gehalt 1—70 Prozent festgestellt.

In letzter Zeit, als meine Arbeiten fast vollendet waren, erschien allerdings eine größere Arbeit über die Eigenschaften der Überchlorsäure von VAN WYK⁴, die unter anderem eine Reihe von Daten über Gehalt und Dichte der wässrigen Überchlorsäurelösung bei 20° und 50° bringt. Die Angaben des Verfassers auf 15°, die Temperatur meiner Versuche, interpoliert, weichen von meinen Ergebnissen bis zu 0.25 % im Säuregehalt ab. Eine infolgedessen vorgenommene Nachprüfung meiner Materialien und meiner Versuche gab mir aber mit den früher von mir erhaltenen Resultaten vollkommen übereinstimmende Werte.

¹ WENSE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1891, 691; 1892, 233.

² RIMBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 1566 Anm.

³ REYHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 748.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 48, 88.

Untersuchungsmaterial.

Die Überchlorsäure wurde nach der Methode von VORLÄNDER und v. SCHILLING¹ dargestellt. Die Autoren benutzen die Flüchtigkeit der Überchlorsäure im Vakuum, indem sie festes Kaliumperchlorat mit Schwefelsäure von 96—97.5 % in einem besonderen Apparat unter einem Drucke von 50—70 mm destillieren. Eine zweite Destillation unter vermindertem Drucke liefert dann die Säure in reiner Form. Da es mir Schwierigkeiten verursachte, mit der von den Verfassern empfohlenen Asbest-Wasserglasdichtung ein gutes Vakuum zu erzielen, so wurde die Destillation in einem Schliffapparat vorgenommen, dessen erste Vorlage aus einem Fraktionskolben bestand, der weiter mit einer zweiten Vorlage und einem Natronkalk enthaltenden U-Rohr verbunden war. Die Vorrichtung gestattete durch einfaches Abnehmen der Vorlagen nach Einsetzen einer passenden Kapillare die gewonnene Rohsäure ohne Verluste weiter zu fraktionieren. Zur Kondensation der übergehenden Säure wurden ausschließlich Eis-Kochsalzmischungen verwendet. Wohl infolge dieser Modifikation des Apparates und des dabei erreichten höheren Vakuums (bis zu 14 mm) waren die Ausbeuten an reiner Säure bei mir etwas höher als die in der erwähnten Abhandlung angegebenen. VORLÄNDER und v. SCHILLING haben gezeigt, daß die Ausbeute, abgesehen von der Konzentration der angewandten Schwefelsäure, sehr von der Menge der letzteren abhängt. Ich erhielt beispielsweise bei meinen Versuchen aus 50 g Kaliumperchlorat unter Verwendung von 96 % Schwefelsäure mit

226 g dies. Schwefelsäure	24.5 g reine Überchlor-S.	= 67.6 % d. Theorie
308 g „ „	26.5 g „ „	= 73.1 % „
319 g „ „	28.8 g „ „	= 79.5 % „

Aus 100 g Kaliumperchlorat und 310 g 96 %iger Schwefelsäure wurden hingegen nur 37 g reine Überchlorsäure, = 51.4 % der Theorie, gewonnen.

Die Temperatur des bei der Destillation verwendeten Ölbades darf hierbei nur langsam steigen; erhitzt man zu schnell, so tritt eine vorzeitige Bildung von Überchlorsäurehydrat ein. Sobald sich Kristalle dieses Hydrates in irgendwie beträchtlicher Menge im Kühler abgeschieden haben, wird die Destillation am besten abge-

¹ VORLÄNDER und v. SCHILLING, *Ann. der Chem.* **310**, 369.

brochen, denn dieses mit Schwefelsäure verunreinigte Hydrat nimmt große Mengen der wasserfreien Überchlorsäure in sich auf, die es beim Fraktionieren nur schwierig abgibt und man erleidet deshalb Verluste an der Ausbeute von wasserfreier Säure.

Die so gewonnene Rohsäure war in den meisten Fällen grünlich gefärbt, gab aber ein fast farbloses Destillat. Wenn die Rohsäure in einzelnen Fällen dunkelgelb gefärbt war, so gelang es mir auch durch stundenlanges Durchleiten eines trockenen Luftstromes, wie es VORLÄNDER und v. SCHILLING¹ angeben, nicht, sie zu entfärben. Beim Fraktionieren gingen zwar zuerst die dunkleren Anteile über, aber zu langsam, als daß sich eine Trennung durch gesondertes Auffangen gelohnt hätte. Die reine Überchlorsäure stellte eine farblose Flüssigkeit dar vom Siedepunkt 14—17.3° zwischen 15—20 mm Druck.

Sie wurde nach der Darstellung sofort auf chemisch reines Eis oder in bereits verdünnte Säure gegossen und durch passende Zugabe von Wasser verdünnt. Qualitative Prüfungen ergaben völlige Freiheit von Salzsäure, Schwefelsäure und niederen Oxyden des Chlors sowie auch von nichtflüchtigen Bestandteilen.

Bei den Bestimmungen Nr. 13—18, inkl. in der später gegebenen Tabelle, wurde nicht das Destillat in der beschriebenen Weise unmittelbar verdünnt, sondern nach dem Verfahren von VAN WYK² durch Wasserzusatz Monohydrat gebildet und dann durch Zentrifugieren die reine kristallisierte Verbindung $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Hieraus wurde erst die wässrige Lösung bereitet.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmungen der Dichte der Säurelösungen wurden mit einem SPRENGEL'Schen Pyknometer ausgeführt, dessen Wasserinhalt bei 15° C 15.8764 g betrug. Die Temperatureinstellung des Pyknometers nahm ich in einem mit Holzwolle umgebenen und mit Rührvorrichtung versehenen Wasserbade vor, das je nach der Außentemperatur um $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ ° wärmer oder kälter als 15° temperiert war. In ungefähr $\frac{3}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$ Stunden nahm das Wasserbad alsdann die Temperatur von genau 15° an. Wie eine besondere Prüfung ergab, stimmten die beim freiwilligen Abkühlen und Erwärmen des Wasserbades erhaltenen Werte vollkommen überein. Nach Einstellung auf

¹ l. c. S. 374.

² l. c. S. 8.

die Marke wurde das Gefäß abgetrocknet und sein Gewicht nach ungefähr 10 Minuten durch Doppelwägung bestimmt. Hierauf gelangte das Pyknometer von neuem in das Wasserbad und die Bestimmung wurde wiederholt. Die höchste Abweichung zwischen zwei solcher zusammenhängender Dichtebestimmungen betrug 1.2 mg, entsprechend 0.00008 in der Dichtezahl. Das in zehntel Grade geteilte Thermometer war mit einem Normalinstrument verglichen. Ebenso war der Gewichtssatz nachgeprüft und seine Fehler sämtlich unter 0.2 mg liegend befunden. Von einer bezüglichen Korrektur der Wägezahlen konnte deshalb abgesehen werden.

Aus den gefundenen Daten ergab sich die Dichte mit dem Mittelwert des Luftgewichtes nach der Formel:

$$d = \frac{G}{W}(s - 0.0012) + 0.0012.$$

(G = Gewicht der Säure; W = Gewicht des Wassers; s = Dichte des Wassers bei 15° C), als auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum bezogen.

Den Gehalt der Säurelösungen ermittelte ich durch Titration mit einer ca. $\frac{1}{5}$ norm. Barytlauge, die aus reinem Bariumhydroxyd bereitet war. Das Barytpräparat war frei von Chloriden und Nitraten und enthielt außer einer noch eben nachweisbaren Spur von Eisen sonst keine fremden Metalle. Die Lauge wurde in einem sechs Liter fassenden, mit Heber und Natronkalkrohr versehenen Gefäß aufgehoben. Ihr Wirkungswert ergab sich auf zwei voneinander unabhängigen Wegen. Einmal wurde ihr Barytgehalt bestimmt. Es lieferten:

	g Lauge	g BaSO ₄	100 g Lauge liefern g BaSO ₄	Mittel für 100 g Lauge
I.	61.1713	1.3215	2.16032	2.16052 g BaSO ₄
II.	63.9961	1.3828	2.16071	entsprechend
III.	74.8514	1.6171	2.16052	1.859205 g HClO ₄

Bestimmung III ist einige Monate später nach Verbrauch einer größeren Menge Lauge vorgenommen; sie zeigt an, daß der Bariumgehalt der Lauge sich nicht verändert hatte.

Weiter wurde die gleiche Lauge titrimetrisch mit verdünnter Salzsäure verglichen, die aus reinsten, zweimal destillierter Salzsäure und reinstem Leitfähigkeitswasser hergestellt und deren Chlorgehalt gewichtsanalytisch festgestellt war. Es lieferten:

	g	g	100 g Säure	Mittel
	Salzsäure	Chlorsilber	liefern g Chlorsilber	für 100 g Salzsäure
I.	50.1608	1.70221	3.39351	
II.	60.8550	2.0664	3.39568	3.39466
III.	80.4849	2.7828	3.39480	Chlorsilber

Bei der Titration entsprachen:

	g	g	100 g Lauge	Mittel
	Salzsäure	Barytlauge	verbr. g Säure	für 100 g Lauge
I.	50.2784	64.3159	78.167	78.121 g Säure
II.	50.2826	64.4063	78.072	entsprechend
III.	49.9554	63.9437	78.125	1.85800 HClO ₄

Bei allen diesen Bestimmungen wurde bei den Wägungen der Luftauftrieb in Anrechnung gebracht. Es entspricht demnach im Mittel:

1.000 g Lauge

nach dem Barytgehalt 0.01859205 g HClO₄,

nach ihrem Wirkungswert gegen Salzsäure 0.0185800 g HClO₄.

Das Mittel dieser Zahlen:

1 g Lauge = 0.018586 g HClO₄

mit einer Abweichung von $\pm 0.03\%$ der in den beiden unabhängigen Gehaltsbestimmungen erhaltenen Einzelwerte diente sodann als Grundlage für die unten angegebenen Berechnungen.¹

Zur Ausführung sämtlicher Titrations bediente ich mich, um den Einfluss der wechselnden Temperatur des Arbeitsraumes und etwaige Ungenauigkeiten der gewöhnlichen Meßbüretten zu eliminieren, einer Gewichtsbürette in Form einer mit Schliffen und aufgeschliffenen Verschlusskappen versehenen kleinen Spritzflasche, bei deren Füllung und Benutzung jedesmal ein Natronkalkrohr zum Schutz gegen Kohlensäure vorgeschaltet war. Als Indicator wurde Phenolphthalein verwendet; zu jedem Versuch nahm ich gleichmäßig 5 ccm alkoholische Lösung, die in 100 ccm 2 mg des Indikators enthielt. Die kleine, zur Färbung der Versuchsflüssigkeit erforderliche Menge Lauge bestimmte ich stets in einem gleichzeitigen blinden Versuch. Aus einer gewogenen, kleinen Pipette mit Kapillarauslauf, die mit einem Gummistopfen in einem Kölbchen befestigt und durch eine Gummikappe verschlossen war, liefs ich in ein Becherglas von gleicher Größe, das eine entsprechende Menge aus-

¹ Nach Beendigung der Versuche entsprechen 100 g Lauge 78.136 g Salzsäure.

gekochten und mit 5 ccm Indicatorlösung versetzten destillierten Wassers enthielt, soviel Lauge einlaufen, bis eine mit der Versuchsfüssigkeit gleiche Rötung erzielt war. Die hierzu erforderliche Menge Lauge betrug im allgemeinen nur ca. 0.05—0.1 % der zur Titration verbrauchten Lauge und wurde hiervon abgezogen.

Von der Überchlorsäurelösung wurde zur Titration, soweit es möglich, jedesmal eine solche Menge abgewogen, daß sie ungefähr 50 g Barytlauge verbrauchte. Die Dichtebestimmung war vorher erfolgt und die zur Gehaltsbestimmung erforderliche Menge Säure wurde dann direkt aus dem Pyknometer in ein gut schließendes Wägegläschen übergeführt und gewogen. Ergab sich bei einer Kontrollanalyse keine genügende Übereinstimmung mit der ersten, so erfolgte eine dritte Titration. Die Wägungen der Säurelösungen und der Laugenbürette sind gleichfalls sämtlich auf den luftleeren Raum reduziert.

Versuchsergebnisse.

Nr. des Versuches	Dichte 15°/4° 1. R. Mittel aus 2 Bestimmungen	Angew. Über- chlorsäure- lösung in g	Verbr. Baryt- lauge in g	Prozent- gehalt HClO ₄	Prozent- gehalt HClO ₄ im Mittel	Prozent- gehalt be- rechnet nach Formel I
A. Überchlorsäurelösung Darstellung I.						
Ia	1.4469	1.8080	51.6139	58.06		
b		2.1279	60.7624	58.08	58.07	58.07
IIa	1.8684	2.2019	55.0416	46.46		
b		2.1589	58.8453	46.46	46.46	46.46
IIIa	1.8098	2.5561	56.8693	40.99		
b		1.8156	40.0599	41.00	41.00	40.99
IVa	1.2480	3.0868	57.6580	34.72		
b		2.7598	51.5802	34.74	34.73	34.67
Va	1.2082	3.1085	49.5886	29.67		
b		3.0572	48.7234	29.62	29.64	29.59
VIa	1.1567	3.5059	45.0084	23.86		
b		4.0967	52.4115	23.78	23.88	23.82
c		3.8364	49.2732	23.87		
VIIa	1.1235	4.3265	45.118	19.38		
b		5.1147	58.326	19.38	19.38	19.38
VIIIa	1.0883	5.9837	46.077	14.31		
b		5.9134	45.461	14.29	14.30	14.34
IXa	1.0568	10.2883	52.8949	9.55		
b		9.9379	51.1032	9.55	9.55	9.55
Xa	1.0267	7.9093	19.9057	4.68		
b		8.2122	20.6853	4.68	4.68	4.70

Nr. des Ver- suches	Dichte 15°/4° 1. R. Mittel aus 2 Bestim- mungen	Angew. Über- chlorsäure- lösung in g	Verbr. Baryt- lauge in g	Prozent- gehalt HClO ₄	Prozent- gehalt HClO ₄ im Mittel	Prozent- gehalt berechnet nach Formel I
------------------------	--	---	-----------------------------------	---	---	---

B. Überchlorsäurelösung Darstellung II.

XI a	1.0670	5.2941	31.7548	11.15		
b		4.2656	25.5325	11.18	11.14	11.14
c		4.3256	25.9047	11.18		
XII a	1.4811	1.1684	34.9483	55.59		
b		1.5042	45.0047	55.61	55.61	55.71 (I)
c		2.1582	64.5799	55.62		55.64 (II)

C. Überchlorsäurelösung, dargestellt aus kristallisiertem Monohydrat.

XIII a	1.2569	2.7263	52.2823	35.62		
b		3.0754	58.9467	35.63	35.63	35.63
XIV a	1.2844	2.8808	58.6881	38.50		
b		2.8027	58.0588	38.50	38.50	38.51
XV a	1.1268	4.0591	43.2194	19.79		
b		3.7747	40.1504	19.77	19.78	19.77
XVI a	1.0104	18.0003	18.5657	1.94		
b		11.5975	12.0675	1.94	1.94	1.94

D. Konzentrierte Überchlorsäurelösungen.

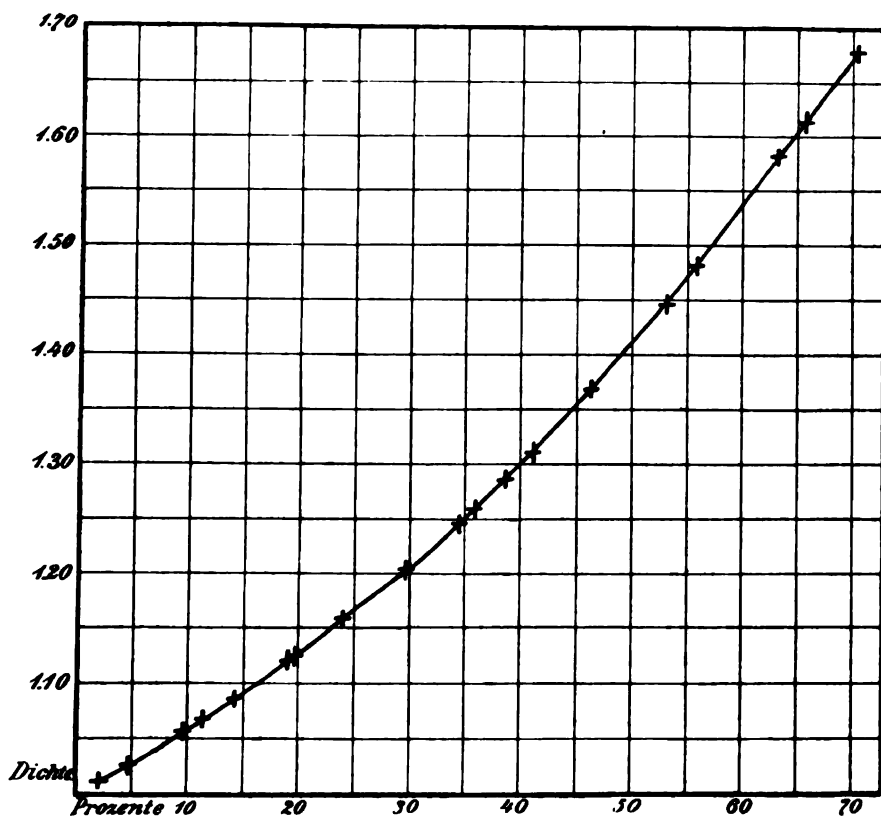
(Die mit * versehenen sind aus krist. Monohydrat dargestellt.)

						Formel II
XVII* a	1.5825	1.2396	42.1597	63.22		
b		1.2684	43.0897	63.15	63.19	63.23
XVIII* a	1.6759	1.0767	40.6670	70.20		
b		1.4290	53.9761	70.20	70.20	70.20
XIX a	1.6140	2.4778	37.3042	65.46		
b		1.6803	59.4325	65.74		
c		1.5950	56.9486	65.66	65.63	65.57
d		1.2246	43.2613	65.66		

Trägt man die Resultate graphisch auf, so sieht man, besonders bei Anwendung eines größeren Maßstabes, daß die Kurve, welche die Beziehungen zwischen Dichte und Prozentgehalt der wässrigen Überchlorsäurelösungen wiedergibt, sich aus zwei Ästen zusammensetzt. Von 1 bis ca. 53 % verläuft sie als eine schwach gegen die Abszissenachse gekrümmte Linie, oberhalb 53 % stellt sie eine Gerade dar. Sie läßt sich demnach durch folgende zwei Formeln ausdrücken:

Prozentgehalt p zwischen 1 und ca. 56 % } $p = 773.96d - 432.74d^2$
 Dichte d „ 1.00 „ „ 1.50 % } $+ 88.838d^3 - 429.92$ (I)
 Prozentgehalt p zwischen 56 und ca. 70 % } $p = 74.693d - 54.98$ (II)
 Dichte d „ 1.5 „ „ 1.70 % }

Die Übereinstimmung der durch die Interpolationsformeln gelieferten Werte mit den wirklich erhaltenen, geht aus der letzten



Spalte obiger Tafel hervor. Die Differenz erreicht im Höchsthalle 0.06 % im Säuregehalte.

Für praktische Zwecke habe ich eine Tabelle aufgestellt, welche die zusammengehörigen Werte von Gehalt und Dichte der Überchlorsäurelösungen liefert, fortschreitend mit je fünf Stellen der dritten Dezimale in der Dichte. Die oben angegebenen Analysenwerte wurden auf Millimeterpapier in großem Maßstabe aufgetragen, je 1 % des Gehalts bzw. 0.01 in der Dichte = 2 cm, und

hieraus die in die Tabelle eingehenden Zwischenwerte graphisch interpoliert.

Dichte und Prozentgehalt wässriger Überchlorsäure.

15°/4° (bezogen auf den luftleeren Raum).

Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄	Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄	Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄
1.005	1.00	1.195	28.66	1.385	47.93
1.010	1.90	1.200	29.26	1.390	48.37
1.015	2.77	1.205	29.86	1.395	48.80
1.020	3.61	1.210	30.45	1.400	49.23
1.025	4.43	1.215	31.04	1.405	49.66
1.030	5.25	1.220	31.61	1.410	50.10
1.035	6.07	1.225	32.18	1.415	50.51
1.040	6.88	1.230	32.74	1.420	50.91
1.045	7.68	1.235	33.29	1.425	51.31
1.050	8.48	1.240	33.85	1.430	51.71
1.055	9.28	1.245	34.40	1.435	52.11
1.060	10.06	1.250	34.95	1.440	52.51
1.065	10.83	1.255	35.49	1.445	52.91
1.070	11.58	1.260	36.03	1.450	53.31
1.075	12.33	1.265	36.56	1.455	53.71
1.080	13.08	1.270	37.08	1.460	54.11
1.085	13.83	1.275	37.60	1.465	54.50
1.090	14.56	1.280	38.10	1.470	54.89
1.095	15.28	1.285	38.60	1.475	55.18
1.100	16.00	1.290	39.10	1.480	55.56
1.105	16.72	1.295	39.60	1.485	55.95
1.110	17.45	1.300	40.10	1.490	56.32
1.115	18.16	1.305	40.59	1.495	56.69
1.120	18.88	1.310	41.08	1.500	57.06
1.125	19.57	1.315	41.56	1.505	57.44
1.130	20.26	1.320	42.03	1.510	57.81
1.135	20.95	1.325	42.49	1.515	58.17
1.140	21.64	1.330	42.97	1.520	58.54
1.145	22.32	1.335	43.43	1.525	58.91
1.150	22.99	1.340	43.89	1.530	59.28
1.155	23.65	1.345	44.35	1.535	59.66
1.160	24.30	1.350	44.81	1.540	60.04
1.165	24.94	1.355	45.26	1.545	60.41
1.170	25.57	1.360	45.71	1.550	60.78
1.175	26.20	1.365	46.16	1.555	61.15
1.180	26.82	1.370	46.61	1.560	61.52
1.185	27.44	1.375	47.05	1.565	61.89
1.190	28.05	1.380	47.49	1.570	62.26

Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄	Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄	Dichte 15°/4°	Prozent- gehalt HClO ₄
1.575	62.63	1.610	65.26	1.645	67.89
1.580	63.00	1.615	65.63	1.650	68.26
1.585	63.37	1.620	66.01	1.655	68.64
1.590	63.74	1.625	66.39	1.660	69.02
1.595	64.12	1.630	66.76	1.665	69.40
1.600	64.50	1.635	67.18	1.670	69.77
1.605	64.88	1.640	67.51	1.675	70.15

Die so erhaltenen Werte weichen wiederum höchstens $\pm 0.06\%$ im Säuregehalt von den rechnerisch durch die Interpolationsformeln gelieferten ab.

Ausdehnungskoeffizient von Überchlorsäurelösungen.

Weiter habe ich noch zur Bestimmung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten die Dichte von vier Überchlorsäurelösungen verschiedener Konzentration bei 50° und von zwei dieser Säuren bei 30° bestimmt. Zur Temperatureinstellung des oben benutzten Pyknometers diente ein Thermostat mit Rührwerk. Nach halbstündigem Verweilen im Wasserbade wurde auf die Marke eingestellt, das Gefäß nach dem Erkalten gewogen und nach der oben benutzten Formel die Dichte berechnet. Da die Wägungen nur einmal ausgeführt worden sind, so ist ihre Zuverlässigkeit nicht von gleichem Grade wie die früher gegebenen. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α berechnete sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{d_1 - d_2}{d_2(t_2 - t_1)},$$

wo d_1 bzw. t_1 die Werte der niederen, d_2 bzw. t_2 die der höheren Temperatur bedeuten.

Nr.	Prozent- gehalt HClO ₄	Dichte 15°/4° l. R.	Dichte 30°/4° l. R.	Dichte 50°/4° l. R.	α 15 – 30°	α 15 – 50°
I	11.14	1.0670		1.0507		0.0004482
II	35.63	1.2569	1.2451	1.2292	0.0006318	0.0006489
III	55.63	1.4807	1.4637	1.4421	0.0007748	0.0007648
IV	69.81	1.6708		1.6284		0.0007440

In der Nähe von 55 % Säure zeigt der Ausdehnungskoeffizient ein Maximum. Wie ich mich durch Berechnung der einschlägigen Resultate von VAN WYK¹ überzeugt habe, ergibt sich aus dessen Bestimmungen für Überchlorsäurelösungen von einem Gehalt zwischen ca. 50 und 68 Prozent gleichfalls ein Maximalwert für den Ausdehnungskoeffizienten.

¹ VAN WYK, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 45.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, im Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1906.

Die Hydrolyse von Ammoniumsalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.

Von

SMITH E. MOODY.¹

Mit 1 Figur im Text.

BRUCK² hat gezeigt, daß Ammonsalze beim Erhitzen ihrer Lösung hydrolysiert werden und daß der Fortschritt der Dissoziation gehindert wird, wenn die Menge der vorhandenen Säure — entweder infolge der Hydrolyse oder durch Zusatz — sich vermehrt. Die Abnahme der Hydrolyse hängt von der Zunahme der Säure ab und wenn die letztere in hinreichender Konzentration vorhanden ist, so wird ein Fortschreiten der Hydrolyse ganz aufgehalten. Der Betrag der Hydrolyse ist aber auch unter günstigen Bedingungen nur gering.

Es ist von Interesse festzustellen, wie schnell die Hydrolyse fortschreitet, wenn die freie Säure dauernd durch ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat entfernt wird. Zu diesem Zwecke wurde eine Ammoniumsulfatlösung mit 5 g Salz im Liter hergestellt, mit der die folgenden Versuche ausgeführt wurden. Den Wirkungswert der Lösung bestimmte ich durch Fällung der Schwefelsäure als Bariumsulfat und Berechnung ihres Jodäquivalentes nach der Gleichung:



zu 0.4773 g Jod auf 25 ccm der Lösung, unter der Annahme, daß alles Ammoniumsulfat zersetzt werden kann und demnach die gesamte Schwefelsäure für die Reaktion mit dem Jodid-Jodatgemisch verfügbar ist.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Dissertation, Giessen 1903.

Die Ammoniumsulfatlösung wurde mit Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt und dann stehen gelassen. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zeigt sich nur eine geringe Wirkung, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen.

Tabelle 1.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ccm	KJ g	KJO ₃ ccm	Zeit in Stunden	cr N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	J g
25	1.0	20	3	0.25	0.0031
25	1.0	20	3	0.25	0.0031
25	1.0	10	19	0.35	0.0044
25	1.0	10	19	0.35	0.0044

Bei einer anderen Versuchsreihe, wo die Ammoniumsulfatlösung 3 Stunden in einem ERLÉNMEYER-Kolben vor Zusatz des Jodid-Jodatgemisches gekocht war, wurden Resultate erhalten, die mit der Stärke des Kochens wechselten, jedoch zeigten, daß geringe Ammoniakmengen sich verflüchtigen, was daran zu erkennen ist, daß bei Zusatz des Jodid-Jodatgemisches durch die zurückgebliebene Schwefelsäure eine geringe Jodausscheidung stattfindet. Der Betrag der Hydrolyse beim Kochen von Ammoniumsulfat mit Wasser ist jedoch größer als bei gewöhnlicher Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle 2.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ccm	Zeit in Stunden	KJ g	KJO ₃ ccm	cr N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	J g
25	3	1.0	10	1.25	0.0156
25	3	1.0	10	1.55	0.0193
25	3	1.0	10	1.30	0.0162
25	3	1.0	10	1.47	0.0183

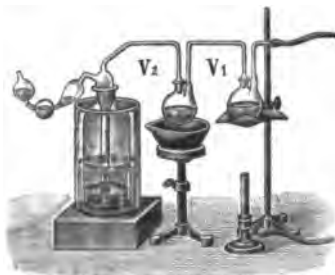
Wenn die freigemachte Säure ebensoschnell entfernt wird, wie sie entsteht, so sollte die Hydrolyse des Salzes schneller fortschreiten. Das Jodid-Jodatgemisch, welches mit der Schwefelsäure unter Bildung von Kaliumsulfat und Jod reagiert, müßte diese Wirkung hervorrufen und das Jod kann durch Kochen in einem Wasserstoffstrom entfernt und zur Bestimmung aufgefangen werden. Bei Versuchen unter diesen Bedingungen zeigte sich, merkwürdigerweise,

daß es unmöglich war, das Jod in einer DREXELschen Flasche mit Jodkaliumlösung als Vorlage aufzufangen, obwohl offenbar viel Jod überdestillierte. Bei der näheren Untersuchung ergab sich, daß durch gegenseitige Einwirkung des Jods und des gleichfalls verflüchtigten Ammoniaks in der Vorlage Ammoniumjodid und Jodat entstand. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde die Flüssigkeit in der Vorlage, in die das Jod hineindestillierte, mit Schwefelsäure versetzt. Unter diesen Umständen erhält man eine Jodmenge, die der vollständigen Hydrolyse des Ammoniumsulfates entspricht. Dies ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Tabelle 3.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ccm	KJ g	KJO ₃ ccm	Zeit in Stunden	H_2SO_4 (1:1) in der Vorlage	cr. N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	J g	Diff. g
25	1.0	10	3	40	38.25	0.4769	−0.0004
25	1.0	10	3	40	38.25	0.4769	−0.0004
25	1.0	10	3	40	38.30	0.4775	+0.0002
25	1.0	10	3	40	38.25	0.4769	−0.0004
25	1.0	10	3	40	38.28	0.4766	−0.0007

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Apparat so verändert, daß das Destillat aus der ersten Vorr-Flasche V_1 zuerst eine



zweite Vorr-Flasche V_2 mit einem gemessenen Säureüberschuß (zur Aufnahme des Ammoniaks) passierte, worauf dann das Jod in einer säurefreien Kaliumjodidlösung absorbiert wurde.

Tabelle 4 gibt die Resultate der so modifizierten Versuche.

Es folgt hieraus, daß die in der Vorr-Flasche neutralisierte Schwefelsäure ein Maß für das Ammoniak ist, während das Jod in der DREXEL-Flasche der Schwefelsäure des Ammoniumsulfates entspricht.

Tabelle 4.

Ammonium-sulfat ccm	KJ		cr. N/10 H ₂ SO ₄ ccm	Zeit in Stdn.	Jodäquiv. d. Ammoniak in d. Voitflasche			Jod in der Drexel-flasche.		
	g	KJO ₃ ccm			cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	J g	Diff. g	cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	J g	Diff. g
25	1.0	20	50	3	88.15	0.4757	—0.0016	38.23	0.4767	—0.0006
25	1.0	20	50	3	88.20	0.4763	—0.0010	38.25	0.4769	—0.0004
25	1.0	20	50	3½	88.15	0.4757	—0.0016	38.20	0.4763	—0.0010
25	1.0	20	50	3	88.20	0.4763	—0.0010	38.27	0.4771	—0.0002
25	1.0	20	50	3½	88.17	0.4759	—0.0014	38.20	0.4763	—0.0010
25	1.0	20	50	3½	88.15	0.4757	—0.0016	38.20	0.4763	—0.0010
25	1.0	20	50	3	88.20	0.4763	—0.0010	38.25	0.4769	—0.0004

Ähnliche Resultate wurden mit Ammoniumchlorid erhalten. Der genaue Wirkungswert einer Lösung von 5 g dieses Salzes in 500 ccm Wasser wurde durch Fällen des Chlors mit Silber und Wägung des Silberchlorids ermittelt. 25 ccm der Lösung enthielten eine Menge Ammoniumchlorid, die 0.5922 g Jod äquivalent waren.

Bestimmte Mengen dieser Lösung wurden aus einer Bürette abgemessen und in einen Kolben gebracht, in dem sie mit Jodid-Jodatgemisch versetzt und in einem Wasserstoffstrom gekocht wurden, bis die Jodfärbung ganz verschwunden war. Das Destillat ging zuerst durch eine Vorlage mit Schwefelsäure zur Absorption des Ammoniaks und wurde sodann in einer mit Kaliumjodidlösung beschickten DREXEL-Flasche aufgefangen, worauf das Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat von bekanntem Gehalt titriert wurde. Die Differenz der Jodmengen, welche gleiche Volumina der vorgelegten Schwefelsäure aus dem Jodid-Jodatgemisch vor oder nach der Destillation freimachten, geben die Menge des beim Kochen verfüchtigten Ammoniaks an.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte verzeichnet.

Tabelle 5.

Ammonium- chlorid ccm	KJ		cr. N/10 H ₂ SO ₄ ccm	Zeit in Stdn.	Jod äquival. d. Ammoniaks in d. Voitflasche			Jod, in der Drexelflasche		
	g	KJO ₃ ccm			cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Jod g	Diff. g	cr. N/10 Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Jod g	Diff. g
25	1.0	20	50	2½	47.47	0.5918	—0.0004	47.45	0.5916	—0.0006
25	1.0	20	50	2½	47.40	0.5909	—0.0013	47.44	0.5915	—0.0007
25	1.0	20	50	2½	47.50	0.5922	± 0.0000	47.48	0.5920	—0.0002
25	1.0	20	50	2½	47.45	0.5916	—0.0006	47.47	0.5918	—0.0004
25	1.0	20	50	2½	47.47	0.5918	—0.0004	47.48	0.5920	—0.0002

Bemerkenswert ist, daß die zur Hydrolyse des Chlorides erforderliche Zeit geringer ist, als die für die Hydrolyse des Ammoniumsulfates.

Wegen der langen Zeitdauer kann das Verfahren keinen Anspruch darauf machen, als analytische Methode zur Bestimmung von Ammoniak betrachtet zu werden, ebensowenig kann es zur Bestimmung des Säureions von Ammoniumsalzen dienen, außer unter ganz besonderen Bedingungen. Es ist nur deswegen mitgeteilt worden, damit die Hydrolyse der Ammoniumsalze bei Arbeiten mit solchen Substanzen, die in Ammoniumgegenwart mit dem Jodid-Jodatgemisch erhitzt werden, nicht übersehen wird.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1906.

Die jodometrische Bestimmung von Aluminiumhydroxyd und freier Säure in Aluminiumsulfat und Alaunen.

Von

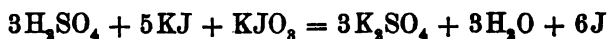
SETH E. MOODY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Bei der genauen Analyse von Aluminiumsulfat und Handelsalaunen ist die Bestimmung des gesamten Aluminiums (in löslicher Form) und der freien Säure (d. h. der Schwefelsäure, die tatsächlich frei oder in Form eines sauren Sulfates vorhanden ist) oder des „freien Aluminiumoxyds“ (der als Al_2O_3 verrechneten Basenmenge, die übrig bleibt, wenn alle Schwefelsäure mit den gefundenen Basen zu Neutralsalze vereinigt gedacht wird) von Interesse.

Diese Mitteilung berichtet über den Versuch, ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung des gesamten Aluminiums, der freien Säure und des freien Aluminiumoxyds in Aluminiumsulfat und Alaunen auszuführen.

Es ist bekannt, daß Schwefelsäure sofort mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat reagiert, wobei entsprechend der Gleichung



eine bestimmte Menge Jod frei gemacht wird.

Die Bestimmung des freien Jods mit Natriumthiosulfat erlaubt die in die Reaktion tretende Menge Schwefelsäure zu berechnen.

In früheren Arbeiten² ist gezeigt worden, daß verschiedene Sulfate beim Kochen mit Wasser Hydrolyse erleiden, wobei in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches eine der vorhandenen Schwefelsäure entsprechende Jodmenge frei gemacht wird. Aluminiumsulfat

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Amer. Journ. Sc. (Sill.) 20 (1905), 181.

erleidet beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch in hinreichend langer Zeit vollständige Hydrolyse und wie Stock¹ gezeigt hat, ist das hierbei gefällte Aluminiumhydroxyd besonders gut zur Filtration und gewichtsanalytischen Bestimmung geeignet.

Die Zersetzung eines Aluminiumsulfates durch diese Hydrolyse in Gegenwart des Jodid-Jodatgemisches ermöglicht die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtaluminiums und die jodometrische Bestimmung der bei der Hydrolyse entstehenden freien Säure. Aus den so erhaltenen Werten ist das freie Aluminiumoxyd (die Al-Menge, welche mehr vorhanden ist, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich) oder die freie Säure (Schwefelsäure, die frei oder als saures Sulfat vorhanden ist) leicht zu berechnen.

Die käuflichen Aluminiumsulfatsorten, sowie die Handelsalaune können fremde Sulfate enthalten, die gleichfalls hydrolysierbar sind. Ferrosulfat, Ferrisulfat und Zinksulfat sind gewöhnliche Verunreinigungen; auch Ammoniumsulfat ist ein Bestandteil des Ammoniumalauns. Der Einfluß aller dieser Sulfate auf die Abscheidung von Jod ist jedoch untersucht worden. Kaliumsulfat und Natriumsulfat, die etwa vorhanden sind, setzen Jod aus der kochenden Lösung des Jodid-Jodatgemisches nicht in Freiheit. Die Bestimmung des Ferroeisens, des Ferrieisens, des Zinks und des Ammoniums geben Daten, aus denen die äquivalenten Schwefelsäuremengen, die bei Berechnung der freien Säure oder des basischen Aluminiums zu berücksichtigen sind, ermittelt werden können. Das Verhalten der Handelsprodukte gegen das Jodid-Jodatgemisch könnte deswegen eine einfache Methode zur Bestimmung des basischen Aluminiums oder der freien Säure abgeben.

Im folgenden sind die Einzelheiten der Arbeitsweise und die bei der Anwendung dieses Verfahrens zur Analyse von Proben der Handelsalaune mitgeteilt. Herrn Dr. F. S. HAVENS, der diese Präparate freundlichst zur Verfügung gestellt hat, spreche ich dafür meinen besten Dank aus.

15 g des feingepulverten Materials wurden abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wurde abfiltriert und zu 1 Liter verdünnt. Den unlöslichen Rest trocknete ich bei 100 ° und wog ihn als „unlöslichen Anteil“. 25 ccm der Lösung titrierte ich direkt mit Kaliumpermanganat zur Bestimmung des zweiwertigen Eisens, woraus sich das Ferroxyd ergab.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 548.

25 ccm wurden mit Zink in der üblichen Weise reduziert und mit Permanganat titriert, woraus sich die gesamte Menge des Eisens ergab. Der Unterschied zwischen dem gesamten Eisen und dem zweiwertigen Eisen stellte das Ferrioxyd dar.

Zur Bestimmung des Zinks wurden 25 ccm auf 50 ccm verdünnt, die Lösung mit 3 g Natriumacetat und 1 ccm Essigsäure behandelt und mit einer rotierenden Kathode bei einem Strom von 2 Amp. 30 Minuten lang elektrolysiert.¹ Der Zinkniederschlag,



welcher etwas Eisen einschloß, wurde mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Lösung des Niederschlags in Schwefelsäure titrierte ich mit Permanganat und zog die so ermittelte Eisenmenge von dem Gesamtgewicht des Niederschlags ab, woraus sich das Zink ergab. Aus diesem wurde das Zinkoxyd berechnet.

Sodann war die Menge des aus dem Jodid-Jodatgemisch freigemachten Jodes zu bestimmen. 25 ccm der Alaunlösung wurden aus einer Bürette in die Vorr-Flasche des Destillationsapparates abgemessen und mit 10 ccm einer Lösung von 0.3 g Kaliumjodat und 1 g Kaliumjodid versetzt, worauf das Gemisch gekocht und das Jod in einer Vorlage, die eine Lösung von 3 g Kaliumjodid und — bei ammoniakhaltigen Substanzen — etwas Schwefelsäure enthielt, aufgefangen und mit Thiosulfat titriert wurde.

Aluminiumsulfat wird nach der Gleichung

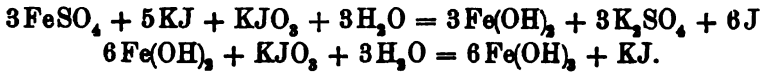


vollständig hydrolysiert. Ferrisulfat erleidet wie Aluminiumsulfat vollständige Hydrolyse nach der Gleichung

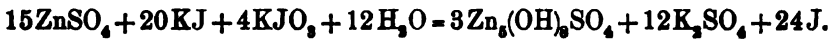


¹ *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 15, 320.

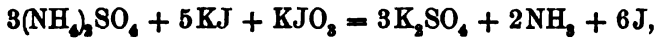
Ferrosulfat wird gleichfalls gänzlich hydrolysiert, aber das zuerst entstehende Ferrohydroxyd wird auf Kosten des Kaliumjodates zu Ferrioxyd oxydiert. Diese zweite Reaktion beeinflusst jedoch in keiner Weise die Menge des durch die Hydrolyse freigemachten Jodes



Zinksulfat andererseits wird nicht vollständig hydrolysiert¹, doch entspricht das unlösliche Produkt, welches sich beim Kochen einer Lösung von Zinksulfat mit dem Jodid-Jodatgemisch einer Verbindung $\text{Zn}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$ und die Reaktion kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden

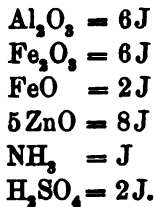


Ammoniumsulfat wird beim Kochen mit dem Jodid-Jodatgemisch nach folgender Gleichung hydrolysiert



doch muß, wie bereits gesagt ist, zum Sammeln und genauen Bestimmen des Jodes die Jodkaliumlösung in der Vorlage mit etwas Schwefelsäure angesäuert sein.

Das freigemachte Jod entspricht den verschiedenen Oxyden, dem Ammoniak und der Schwefelsäure demnach in den folgenden Verhältnissen



Der bei der Hydrolyse entstehende Niederschlag enthält nach dem Glühen die gesamten Oxyde Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO . Praktisch ist es besser, die Oxyde in einem zweiten Versuch zu bestimmen, der in einem offenen Glase ausgeführt wird, aus dem sich der Niederschlag leichter herausschaffen läßt, als zu versuchen, den im Destillationskolben verbliebenen Rückstand abzufiltrieren und zur Wägung zu bringen.

¹ *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 22 (1906), 182.

Gegeben ist das Gesamtjod, welches bei der Destillation freigemacht wird, die Gesamtoxyde beim zweiten Kochversuch, Ferrooxyd und Ferrioxyd durch die Permanganattitration, Zinkoxyd aus der korrigierten elektrolytischen Bestimmung, woraus sich dann das gesamte Aluminium und das freie Aluminiumoxyd oder die freie Säure, je nachdem, berechnen läßt.

Gesamtoxyde — (Ferrioxyd + Ferrooxyd + Zinkoxyd) = Gesamttonerde.

$$\left(\frac{6 \times 126.97}{102.2}\right) (7.454) \times \text{Gesamttonerde} =$$

Jodäquivalent der Gesamttonerde.

$$\left(\frac{6 \times 126.97}{159.8}\right) (4.787) \times \text{Ferrioxyd} =$$

Jod, freigemacht durch Ferrisulfat.

$$\left(\frac{2 \times 126.97}{71.9}\right) (3.582) \times \text{Ferrooxyd} =$$

Jod, freigemacht durch Ferrosulfat.

$$\left(\frac{8 \times 126.97}{5 \times 81.4}\right) (2.496) \times \text{Zinkoxyd} =$$

Jod, freigemacht durch Zinksulfat.

$$\left(\frac{126.97}{17}\right) (7.469) \times \text{Ammoniak} =$$

Jod, freigemacht durch Ammoniumsulfat.

Gesamtjod, weniger dem Jod, das dem Gesamtaluminium, dem Ferrisulfat, dem Ferrosulfat, dem Zinksulfat und Ammoniumsulfat entspricht, ist = Joddifferenz.

Prozentische Zusammensetzung der Alaune.

Nr.	Al ₂ O ₃			FeO ¹	ZnO	NH ₃	Unlöslicher Teil
	Gesamt	Gebunden	Frei				
I 1	14.48	18.49	0.99	0.48	3.70	—	0.61
2	14.28	18.46	0.82	0.44	3.70	—	0.61
II 1	15.94	14.21	1.73	0.48	1.47	—	0.21
2	15.90	14.34	1.56	0.45	1.34	—	0.21
III 1	15.59	14.81	0.78	0.34	0.73	—	0.71
2	15.97	14.80	1.17	0.36	0.82	—	0.71
D 1	16.59	15.24	1.35	0.24	0.11	—	0.61
2	16.37	15.18	1.19	0.24	0.19	—	0.61

¹ Eine Spur von Ferriessen war in allen Proben.

$$\text{Joddifferenz}^1 \times \left(\frac{98.08}{2 \times 126.97} \right) (0.386) = \text{freie Säure.}$$

$$\text{Joddifferenz}^2 \times \left(\frac{102.2}{6 \times 126.9} \right) (0.134) = \text{freie Tonerde.}$$

Die Analysenergebnisse von vier Alaunsorten sind in der vorstehenden Tabelle verzeichnet.

Der Verfasser möchte Herrn Professor F. A. Gooch für seine Ratschläge bei der Ausführung dieser Untersuchung seinen Dank aussprechen.

¹ Falls positiv.

² Falls negativ.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1906.

Die Trennung des Arsens vom Kupfer als Ammonium-Magnesium-Arseniat.

Von

F. A. GOOCH und M. A. PHELPS.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² ist gezeigt worden, daß Arsen in seiner höheren Oxydationsstufe vollständig als Ammoniummagnesiumarseniat durch Zusatz der Arsenlösung unter Umrühren zu einem hinreichenden Überschuß ammoniakalischer Magnesiamischung gefällt werden kann. Ferner hatte sich ergeben, daß Spuren von Arsen selbst in Gegenwart von Ammonsalzen, die das Ammoniummagnesiumarsenat auflösen, durch Anwendung eines hinreichenden Überschusses der Magnesiamischung gefällt werden können. Die Tatsache, daß Ammoniummagnesiumarseniat in überschüssiger Magnesiamischung unlöslich ist, während manche Kupfersalze sich in Ammoniak lösen, legte den Gedanken nahe, daß Arsen in Form des Arsenates von Kupfer in ammoniakalischer Lösung durch Magnesiamischung getrennt werden kann. Das Ammoniummagnesiumarseniat kann, wie gezeigt wurde, auf einer Schicht von feinem Asbest unter Druck in einem Platinfiltertiegel abfiltriert und zu Magnesiumpyroarseniat verglüht werden. Offenbar erlaubt die Einwirkung der ammoniakalischen Kupferlösung auf Cellulose es nicht, zu dieser Bestimmung Filtrierpapier zu verwenden.

Für die beabsichtigte Untersuchung stellten wir Arsenlösungen her durch Auflösen bestimmter Mengen von Kaliumdihydroarseniat

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Am. Journ. Science* 9, 55.

in Wasser. Der Gehalt der Lösung wurde durch Wägung von Pyroarseniat ermittelt, welches in der bereits früher beschriebenen Weise erhalten wurde. Zu einem Überschufs ammoniakalischer Magnesiamischung in einer Platinschale liefsen wir eine bestimmte Menge Kaliumdihydroarseniatlösung unter Umrühren aus einer Bürette einfliefsen, fügten einige Tropfen Ammoniak hinzu, um sicher zu sein, dafs die Lösung am Ende deutlich ammoniakalisch wäre, während bei der Fällung das Ammoniak nicht im bemerkenswerten Überschufs vorhanden war, und filtrierten den Niederschlag, sobald er sich abgesetzt hatte, auf einer feinen Asbestschicht unter Druck im Platinfiltratiegel ab. Der pulverige, krystallinische Niederschlag ist jedoch so fein, dafs eine feste Schicht von feinstem Asbest notwendig ist, um Verluste bei der Filtration zu vermeiden. Der in der Platinschale verbleibende Niederschlag wurde mit einer Gummifahne entfernt und mit Hilfe des Filtrates in den Tiegel gespült. Den so gesammelten Niederschlag wuschen wir nach sorgfältigem Trocknen unter Druck mit gerade so viel schwach ammoniakalischem Wasser aus, dafs alle Spuren der anhaftenden Magnesiummischung daraus entfernt wurden. Den Rückstand im Tiegel trockneten wir bei niederer Temperatur über der Bunsenflamme, und nach Vertreibung des Ammoniaks verglüheten wir zu Pyroarseniat, das im Exsikkator abgekühlt und dann gewogen wurde.

Die bei dieser ganzen Untersuchung benutzte Magnesiamischung war nach BLAIRS Anweisungen hergestellt¹. Es wurden nämlich 110 g ganz reines Magnesiumchlorid des Handels mit Kristallwasser in Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Hierzu kam eine Lösung von 56 g käuflichem reinen Ammoniumchlorid in Wasser, welche gereinigt war durch Kochen mit Bromwasser und Behandlung mit Ammoniak im schwachen Überschufs und Filtration. Nach dem Verdünnen dieser Lösung auf 2 l wurden 10 ccm starkes Ammoniumhydroxyd hinzugefügt, worauf sie eine Zeitlang stehen blieb und filtriert wurde. Sie wurde ferner jedesmal filtriert, bevor sie zu den unten bezeichneten Versuchen Verwendung fand.

Die kupfer- und arsenhaltige Lösung, aus der das Arsen abgeschieden wurde, stellten wir her durch Behandeln der für jeden Versuch erforderlichen kochenden Lösung von reinem Kupfersulfat mit soviel Ammoniumhydroxyd, dafs alles Kupfer in Lösung blieb, worauf wir sie über Asbest in einem Filtratiegel unter Druck filtrierten, in eine Platinschale gossen und das Arsenat hinzufügten.

¹ BLAIR, The Chemical Analysis of Iron, p. 59.

Z. anorg. Chem. Bd. 52.

Bei den Versuchen 1 und 2 der Tabelle 1 wurde die Lösung von Kaliumdihydroarseniat aus einer Bürette zu dem Gemisch der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit der Magnesiamischung in einer Platinschale hinzugefügt. Nachdem die Lösung zwei Stunden gestanden hatte, filtrierten wir den Niederschlag über Asbest in einem Platinfiltriertiegel unter Druck ab, spülten mit einer möglichst geringen Menge von ammoniakalischem destillierten Wasser (20—50 ccm) nach, trockneten den Niederschlag sorgfältig über der Bunsenflamme, glühten nach Entfernung des Ammoniaks, kühlten ab und wogen. Die Resultate der Versuche 3, 4, 5, 6, 7 und 8 wurden ebenso wie bei den Versuchen 1 und 2 erhalten, nur erfolgte die Filtration sogleich nach Absetzen des Niederschlages. Das erste Filtrat wurde zum Hineinspülen aller Spuren des Niederschlages in den Tiegel verwendet, worauf der Niederschlag sorgfältig, jedoch nicht übermäßig mit schwach ammoniakalischem destillierten Wasser gewaschen und dann getrocknet, geglüht und gewogen wurde.

Die Resultate von 1, 2 und 3 zeigen, daß es möglich ist, alle Spuren Arsen aus der Lösung abzuscheiden. Die Gegenwart einer Kupferverbindung im Niederschlag in beträchtlicher Menge ergab sich in einigen Fällen nach Lösen des geglühten Pyroarseniates durch das Auftreten der charakteristischen Blaufärbung bei Zusatz von Ammoniak zur Lösung. Daß das hier gefundene Kupfer nicht Hydroxyd oder basisches Salz war, welches beim Verdünnen aus der ammoniakalischen Lösung abgeschieden ist, ergibt sich aus den

Tabelle 1.

Nr.	CuSO ₄ g	H ₂ KAsO ₄ ccm	Magnesia- mischung ccm	Mg ₂ As ₂ O ₇			Fehler bezogen auf Arsen g
				Theorie g	Gef. g	Fehler g	
1	2	0.2	25	0.0015	0.0015	± 0.0000	± 0.0000
2	2	0.2	25	0.0015	0.0015	± 0.0000	± 0.0000
3	2	0.2	25	0.0015	0.0015	± 0.0000	± 0.0000
4	2	1	25	0.0077	0.0086	+ 0.0009	+ 0.0004
5	2	5	25	0.0386	0.0415	+ 0.0029	+ 0.0014
6	2	10	50	0.0766	0.0798	+ 0.0032	+ 0.0015
7	2	50	50	0.3830	0.3922	+ 0.0092	+ 0.0044
8	2	50	100	0.8830	0.8910	+ 0.0080	+ 0.0037
9	2	50	50	0.8830	0.8957	+ 0.0127	+ 0.0061
10	2	50	25	0.8830	0.8952	+ 0.0122	+ 0.0059
11	2	50	50	0.8830	0.4120	+ 0.0290	+ 0.0140
12	2	50	50	0.8830	0.8960	+ 0.0130	+ 0.0063

Versuchen 9—12, wo der Niederschlag in derselben Weise wie früher mit einem Gemisch von starkem Ammoniak und Wasser gewaschen wurde. Das Gemisch war hergestellt nach dem Verhältnis 1:8 bei 9, 10 und 12 und 1:5 bei 11.

Bei den Versuchen 11 und 12 wurde der Niederschlag zuerst durch Dekantation mit schwach ammoniakalischem Wasser, dann mit Ammoniak und Wasser (1:8) vor dem Filtrieren ausgewaschen. Die Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß das Kupfer im Rückstand als Arseniat festgehalten, nicht jedoch in Form einer anderen Verbindung beim Auswaschen des Niederschlages mit Wasser aus der ammoniakalischen Lösung gefällt wird.

Tabelle 2.

Nr.	CuSO ₄ g	H ₂ KA ₂ O ₄ ccm	Magnesia- Mischung ccm	Mg, As ₂ O ₅		Fehler g	Fehler bezogen auf Arsen g
				Theorie g	Gef. g		
1	2	0.2	25—25	0.0015	0.0012	—0.0003	—0.0001
2	2	0.2	25—25	0.0015	0.0009	—0.0006	—0.0003
3	2	1	25—25	0.0077	0.0072	—0.0005	—0.0002
4	2	1	25—25	0.0077	0.0079	+0.0002	+0.0001
5	2	5	25—25	0.0386	0.0389	+0.0003	+0.0001
6	2	5	25—25	0.0386	0.0383	—0.0003	—0.0001
7	2	10	25—25	0.0766	0.0754	—0.0012	—0.0006
8	2	10	25—25	0.0766	0.0754	—0.0012	—0.0006
9	2	25	25—25	0.1981	0.1927	—0.0004	—0.0002
10	2	25	100—100	0.1981	0.1919	—0.0012	—0.0006
11	2	50	50—50	0.3862	0.3867	+0.0005	+0.0002
12	2	50	25—25	0.3862	0.3864	+0.0002	+0.0001
13	2	100	50—50	0.7660	0.7724	+0.0064	+0.0031
14	2	100	50—50	0.7660	0.7694	+0.0034	+0.0016
15	2	100	100—50	0.7660	0.7728	+0.0068	+0.0030

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die beim Auflösen und nochmaligen Fällen des ersten Niederschlages erhalten wurden. Hierbei ließen wir eine Lösung von Kaliumdihydroarseniat aus einer Bürette in die Lösung von Kupfersulfat und Magnesia-mischung in einer Platinschale hineinlaufen, brachten den Niederschlag auf einen gewogenen Tiegel und lösten ihn nach einmaligem Auswaschen mit schwach ammoniakalischem Wasser in heißer Chlorwasserstoffsäure 1:4. Wegen der einfacheren Handhabung der Lösungen filtrierten wir die Flüssigkeiten in Bechergläser unter

evakuierten Glocken und nicht in die gewöhnlichen Filtrierkolben. Nach dem Abkühlen und annähernder Neutralisation der Lösung mit Ammoniak wurde sie unter Umrühren in eine stets ammoniakalisch gehaltene überschüssige Magnesiamischung gegossen, und der entstehende Niederschlag auf der bereits zur ersten Filtration verwendeten Asbestschicht gesammelt, wobei die zuerst durchlaufende Flüssigkeit zur Entfernung der letzten Spuren des Ammoniummagnesiumarseniates aus der Platinschale diente. Nach dem Auswaschen aller Spuren der benutzten Reagenzien mit 20–50 ccm schwach ammoniakalischem Wasser wurde der Niederschlag über einer Bunsenflamme getrocknet, bis alles Ammoniak entfernt war, und sodann geglüht.

Die Gewichte der geglühten Rückstände nach dem Abkühlen im Exsikkator zeigen, daß das Ammoniummagnesiumarseniat im wesentlichen frei von gebundenem Kupfer ist, vorausgesetzt, daß weniger als 0.3 g Arsen vorhanden waren. Bei größeren Mengen wurde der zweite Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und durch Eingießen in Magnesiamischung nochmals gefällt; hierdurch erhält man vollständig kupferfreies Ammoniummagnesiumarseniat von richtiger Zusammensetzung.

Tabelle 3.

Nr.	CuSO ₄ g	H ₂ KAsO ₄ ccm	Magnesia- Mischung ccm	Mg ₃ As ₂ O ₇			Fehler bezogen auf Arsen g
				Theorie g	Gef. g	Fehler g	
1	2	50	50–50–50	0.8830	0.8822	–0.0008	–0.0004
2	2	100	50–50–50	0.7660	0.7653	–0.0007	–0.0003
3	2	100	50–50–50	0.7660	0.7656	–0.0004	–0.0002
4	2	100	100–100–100	0.7724	0.7726	+0.0002	+0.0001

Bei kleinen Arsenmengen war es schwierig, das Arsen nach dem Wiederauflösen in Chlorwasserstoff aus dem erforderlichen Flüssigkeitsvolumen von 100–300 ccm wieder abzuscheiden, obwohl in einigen Fällen die Lösung vor dem Eingießen in die Magnesiamischung deutlich ammoniakalisch gemacht und dann 5 Minuten (zur Abscheidung der Krystalle) gerührt wurde, worauf sie vor dem Filtrieren eine Nacht lang stehen blieb. In solchen Fällen zeigte es sich, wenn die Lösung von Arsen und Magnesiamischung mit überschüssigem Ammoniak 5 Minuten durch Einsetzen der Platinschale

in ein gutes Kältebad von Eis und Kochsalz zum Gefrieren gebracht wurde, daß dann das Ammoniummagnesiumarseniat sich abschied und als Niederschlag nach dem Schmelzen der Masse zurückblieb. Bei den Versuchen 1—6 von Tabelle 4 waren die Niederschläge in dieser Weise erhalten. Sie wurden in jedem Falle auf einer festen Schicht von feinstem Asbest abfiltriert, nach sorgfältigem Trocknen gegläht und gewogen. Bei dem Blindversuch Nr. 7 trat kein Niederschlag auf. Die Versuche 5, 6 und 10 zeigen, daß man Spuren von Arsen in ausreichender Weise zur Abscheidung bringen kann, selbst wenn mehr Ammoniumchlorid vorhanden ist, als das gewöhnliche Analysenverfahren erforderte. Aus den Versuchen 8, 9 und 10 geht hervor, daß die doppelte Fällung die Genauigkeit der Methode nicht beeinflusst.

Tabelle 4.

Nr.	CuSO ₄	H ₂ KAsO ₄	Magnesia-Mischung	NH ₄ Cl	Mg ₂ As ₂ O ₇			Fehler bezogen auf Arsen
	g	ccm	ccm	g	Theorie g	Gef. g	Fehler g	
1	—	0.2	25	—	0.0015	0.0014	−0.0001	±0.0000
2	—	0.2	25	—	0.0015	0.0017	+0.0002	+0.0001
3	—	1	25	—	0.0077	0.0078	+0.0001	±0.0000
4	—	1	50	—	0.0077	0.0076	−0.0001	±0.0000
5	—	0.2	25	10	0.0015	0.0013	−0.0002	−0.0001
6	—	1	25	10	0.0077	0.0070	−0.0007	−0.0004
7	2	—	25	—	—	—	—	—
8	2	0.2	25—25	—	0.0015	0.0015	±0.0000	±0.0000
9	2	0.2	25—25	—	0.0015	0.0015	±0.0000	±0.0000
10	2	0.2	25—25	10	0.0015	0.0012	−0.0003	−0.0001

Die mitgeteilte Untersuchung läßt erkennen, daß Arsen in seiner höheren Oxydationsstufe von Kupfer als Ammoniummagnesiumarseniat in ammoniakalischer Lösung getrennt werden kann. Falls mehr als einige Milligramm Arsen vorhanden sind, so sind zwei Fällungen erforderlich. Diese reichen aus bis zu 0.2 g Arsen. Bei größeren Arsenmengen müssen 3 Fällungen ausgeführt werden. Sind nur etwa 5 mg Arsen oder weniger vorhanden, so daß zur Einleitung der Kristallisation starkes Rühren erforderlich ist, so ist es entschieden vorteilhaft und bei verdünnten Lösungen sogar notwendig — besonders wenn viel Ammoniumchlorid vorhanden —,

das Gemisch zum Gefrieren zu bringen. Der Niederschlag, den man durch Eingießen der kalten Lösung des Arseniates in Salzsäure in die Magnesiamischung erhält, ist Ammoniummagnesiumarseniat von der richtigen Zusammensetzung. Dies geht nach sorgfältigem Trocknen durch Glühen bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks in Magnesiumpyroarseniat über, welches der vorher gelösten Arsenmenge entspricht.

The Kent Chemical Laboratory of Yale Univ., New Haven, Conn., U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1906.

Über das Cyan, Cyanwasserstoff- und Acetyleneleichgewicht.

Von

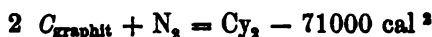
H. v. WARTENBERG.

Mit 8 Figuren im Text.

Angeregt durch die NERNSTsche¹ Berechnung chemischer Gleichgewichte aus rein thermischen Messungen, wodurch eine sehr einfache Bestimmung der Stabilität chemischer Verbindungen ermöglicht wird, untersuchte ich einige Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Gasen bei sehr hohen Temperaturen, teils, um weiteres Material über die Sicherheit der erwähnten Rechnungen zu gewinnen, teils, weil diese Reaktionen großes Interesse bieten.

I. Das Cyangleichgewicht.

Die Reaktion



gewinnt in der Form der NERNSTschen Gleichungen folgende Gestalt:

$$\log \frac{[N_2]}{[C_{y_2}]} = \frac{-q}{m \cdot R \cdot T} + C_N - C_{C_{y_2}}, \quad (\text{Gl. 1})$$

wo q die Wärmetönung, m der logarithmische Modulus, R die bekannte Gaskonstante 1.985 und C die den Stoffen eigentümlichen „chemischen Konstanten“ sind. Der Kohlenstoff fällt als Bodenkörper heraus. C_N ist von Nernst³ zu 2.6 berechnet. $C_{C_{y_2}}$ läßt

¹ NERNST, *Gött. Nachr.* 1906, Heft 1.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, S. 432 und 444, als Mittel zwischen den Zahlen BERTHELOTS und THOMSENS.

³ NERNST, *Gött. Nachr.* 1906, Heft 1, S. 22.

sich leicht nach der l. c.¹ angegebenen Methode aus den kritischen Daten und Dampfdrucken von Cy_2 ableiten. Man hat nämlich für C die Beziehung:

$$C = 1.1 \cdot \frac{\log \frac{\pi}{p}}{\frac{\tau}{T} - 1},$$

worin π und τ den kritischen Druck und Temperatur und p den Dampfdruck bezeichnen. Für diese Größen sind folgende Zahlen bekannt:²

Tabelle 1.

	T abs.	p (Atm.)	C
$\pi = 61.7$ Atm.	252	0.99	8.48
	273	2.37	8.48
$\tau = 397^\circ$	278	2.88	8.48
	283	3.88	8.45
	288	4.04	8.44

Für Cy_2 ist also $C = 3.4$, $C_{N_2} - C_{Cy_2}$ daher -0.8 . Gleichung 1 wird somit:

$$\log \frac{[N_2]}{[Cy_2]} = \frac{15530}{T} - 0.8. \quad (\text{Gl. 2})$$

Diese einfache Formel bedarf jedoch noch einer Korrektur wegen der grossen Differenz der Molekularwärmen des zweiatomigen N_2 und des vieratomigen Cy_2 . Es tritt noch ein Glied hinzu, das ebensogross ist, wie bei der entsprechenden Formel für das Acetylgleichgewicht, wo das Nähere auseinandergesetzt wird. (Vgl. S. 312.) Man erhält dann

$$\log \frac{[N_2]}{[Cy_2]} = \frac{15530}{T} - 0.001 T - 0.8, \quad (\text{Gl. 2a})$$

woraus für 1 Atm. N_2 und 3500° ³ ein Wert von 44% Cy_2 folgen würde. Wenn sich diese Zahl auch vielleicht durch ein in Gl. 2a noch hinzukommendes positives Glied etwas erniedrigen würde (siehe beim

¹ NERNST, *Gött. Nachr.* 1906, Heft 1, S. 9.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, S. 138.

³ Ungefähr der „Lichtbogentemperatur“ entsprechend, vergl. das CyH -Gleichgewicht. (S. 809.)

C_2H_2 -Gleichgewicht), so resultiert doch immer eine beträchtliche Cy_2 -Konzentration. Diese Folgerung der Theorie steht in Widerspruch zu den Ansichten vieler Chemiker, die behaupten, Kohlenstoff und Stickstoff vereinigten sich bei keiner Temperatur,¹ da man kein Cy_2 nachweisen kann. Auch ganz neuerdings kommt WALLIS² in einer sehr sorgfältigen Arbeit zu diesem negativen Resultat, besonders, indem er nachweist, daß die von einigen früheren Autoren gefundenen Cy_2 -Mengen in Wirklichkeit Blausäure gewesen sind. Nun ist aber ganz zweifellos die Existenz von Cy_2 im Lichtbogen spektroskopisch nachzuweisen und bildet sogar infolge des intensiven Bandenspektrums eine oft recht unbequeme Zugabe³ bei Untersuchung von Metallspektren. Wie besonders LENARD⁴ gezeigt hat, emittiert bei einem in Luft brennenden Kohlebogen der Kern die Cyan- und Kohlebanden, während der Mantel frei davon ist (offenbar weil diese Körper in der Luft verbrennen). Bei einer Wiederholung dieser Versuche, die in der Weise angestellt wurden, daß das Bild eines Lichtbogens von ca. 60 Volt und 5 Amp. auf den Spalt eines Spektroskopes projiziert wurde, so daß die Emission der einzelnen Teile des Bogens gesondert untersucht werden konnte, bestätigte sich dies Ergebnis. In dem äußersten Saume des Bogens erschienen zahlreiche Metalllinien. Wurde der Bogen aber im Stickstoffstrom unterhalten, so konnte man nur ein Cy_2 -Spektrum erblicken, das allmählich an Intensität bis zum Saume abnahm, ohne Metalllinien erkennen zu lassen. Bei Benutzung von Elektroden aus Acheson-Graphit, die fast wasserstofffrei sind, wurde das Cy_2 -Spektrum beinahe so intensiv, wie bei einer Cy_2 -Flamme. In größerer Entfernung umhüllte den roten Bogen eine gelbe flackernde Flamme, die das Glasgefäß, in dem der Bogen brannte, beruhte. Diese Flamme emittierte kontinuierlich ohne eine Spur von Natriumlinien. Sie bestand also offenbar aus kondensiertem Kohledampf, der sich teils am Glase, teils an den Elektroden bartförmig niederschlug, ohne eine Spur gebundenen Stickstoffs (Paracyan!) zu zeigen. Beim Brennen in Luft fehlt diese Flamme. Die Existenz von Cy_2 im Lichtbogen ist also unzweifelhaft erwiesen, und es fragt sich nur, warum man es im Gasraum nicht nach-

¹ Vergl. z. B. MOISSAN, *Traité de chimie minérale*. (Paris 1905). Bd. 2, p. 321.

² WALLIS, *Lieb. Ann.* 345 (1906), 353.

³ Vergl. z. B. KAYSER, *Handbuch d. Spektroskopie* I, S. 171.

⁴ LENARD, *Ann. Phys.* 11 (1908), 644.

weisen kann, denn dem Einwand, es sei nur in spektroskopisch nachweisbaren Mengen zugegen, kann man leicht durch Vorbeiströmenlassen beliebig großer Stickstoffmengen begegnen. Ich erhielt aber auch beim langsamen Passieren von 10 l Stickstoff keine Spur Cy_2 , obgleich 1 ccm Cy_2 oder $\frac{1}{10}$ Promille noch leicht nachweisbar war. Außerdem sind bekanntlich zum spektroskopischen Nachweis der Metalloide recht erhebliche Konzentrationen nötig. Vielmehr lassen sich folgende Gründe anführen.

1. Das Cy_2 könnte bei der Abkühlung wieder zerfallen. Dies erscheint aber unwahrscheinlich, weil das Cy_2 im rotglühenden Rohr nur sehr langsam zerfällt, und auch nach Analogie mit dem sehr langsam zerfallenden CyH (s. w. u.).

2. Falls in den Gasraum ein Katalysator gebracht würde, könnte bei der hohen Temperatur der Zerfall offenbar doch eintreten. Einen solchen Katalysator hat man nun aber in der vorhin beschriebenen gelben Flamme, deren glühende Kohleteilchen in der Tat einen vorzüglichen Katalysator darstellen, bei ihrer großen Oberfläche und hohen Temperatur.

3. Wenn man das aus dem Bogen tretende Gas zur Analyse nach WALLIS eine saure Silbernitratlösung passieren läßt zum Abfangen etwa gebildeter Blausäure, so findet man stets kleine Mengen derselben, die ihren Ursprung in dem unvermeidlichen H_2 -Gehalt der Kohlen haben. Sowie nun aber H_2 im Bogen ist, reagiert dieser mit dem Cy_2 nach der Gleichung



Die Gleichgewichtsgleichung nach der NERNSTschen Theorie lautet hierfür, da $C_{Cy_2} = 3.4$, $C_{H_2} = 2.2$ und $C_{CyH} = 4$ (s. w. u.) ist:

$$\log \frac{[Cy_2][H_2]}{[CyH]^2} = -\frac{11000}{4.571 \cdot T} + 3.4 + 2.2 - 8 = -\frac{2410}{T} - 2.4.$$

Es bildet sich also unter allen Umständen CyH und zwar wird bei 4000° der Numerus links 0.001 oder das Gleichgewicht liegt völlig nach der CyH -Seite hin. Da nun auch die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei 500° ¹ merklich groß ist, so tritt diese Reaktion stets ein.

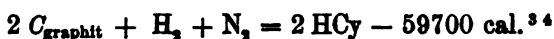
Die Gründe 2. und 3. dürften hinreichend sein, um das Misslingen des chemischen Nachweises von Cy_2 im Lichtbogen zu erklären.

¹ BERTHELOT. *Chem. Ber.* 12 (1879), 1258.

II. Das Cyanwasserstoffgleichgewicht.

Nach einigen Vorversuchen wurde folgende Untersuchungsmethode benutzt. An einem glühenden Kohlestab wurde ein Gemisch von N_2 und H_2 vorbeigeleitet und nachher analysiert. Diese Anordnung beruht darauf, daß die Kohle als Bodenkörper reagiert und auch die Reaktion stark beschleunigt, während die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasraum klein ist,¹ d. h. zum Teil auf der von NERNST² vorgeschlagenen und benutzten Vorstellung, daß sich in einem stagnierenden Gase, in dem sich ein Katalysator befindet, das Gleichgewicht einstellt, das der Temperatur des Katalysators entspricht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasraum klein ist.

Zur Berechnung dienen folgende Daten



Über die kritischen Daten scheint leider nichts bekannt zu sein, so daß man die Integrationskonstante C_{CyH} nicht berechnen, sondern nur schätzen kann. Und zwar kann man sie, da CyH eine Flüssigkeit von stark assoziierendem Charakter mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante (95) ist, sehr hoch zu ca. 4 schätzen.⁵ Man erhält dann die Gleichung:

$$\log \frac{[N_2] \cdot [H_2]}{[CyH]^2} = \frac{59700}{4.571 \cdot T} + 2.6 + 2.2 - 8 = \frac{13060}{T} - 3.2. \text{ (Gl. 3)}$$

Es lassen sich also schon bei relativ niederen Temperaturen größere Mengen CyH erwarten.

Zur Untersuchung wurde ein Gemisch von gleichen Teilen N_2 und H_2 (selbst ein leicht zu vermeidender Fehler von 10% bei der Mischung der Gase hat bei 2000° keinen merkbaren Einfluß auf das Resultat) nach Passieren rotglühenden Platinasbestes (zur Entfernung von O_2), Schwefelsäure und eines 50 cm langen P_2O_5 -Rohres (denn Wasserdampf korrodiert rasch die Kohle) an einem glühenden Kohlestab vorbeigeleitet. Dieser Stab befand sich in

¹ BERTHELOT, *Ann. chim. phys.* [5] 18 (1879), 378.

² NERNST, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 217.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen, S. 432.

⁴ C_{graphit} ist gewählt, weil Graphit die bei hohen Temperaturen beständige Modifikation des Kohlenstoffs ist.

⁵ Nach mündlicher Mitteilung Herrn NERNSTs.

einem Apparat nach Fig. 1. Eine messingne wassergekühlte Grundplatte war von zwei starken Kupferröhren (wovon eine mit Glas isoliert war) durchsetzt, welche die Fassungen des Kohlestabes trugen, der durch einen starken Wechselstrom geglüht wurde. Große Schwierigkeiten machten die Kohlen und der Kontakt bei der geringen Voltzahl. Schließlich ergaben T-Kohlen der Firma Gebr. Siemens & Co. in Charlottenburg mit den in Fig. 2 im Durchschnitt gezeichneten Fassungen einigermaßen gute Resultate. Auf den erwähnten stromzuführenden Kupferröhren waren zwei konzen-

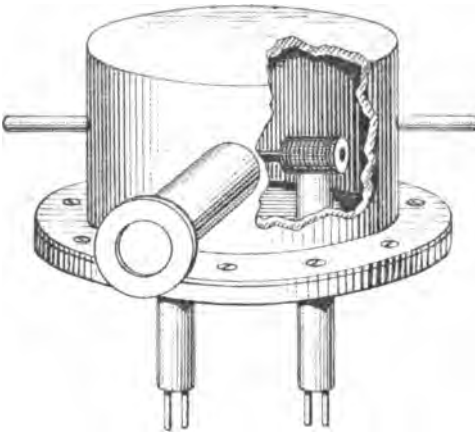


Fig. 1. $\frac{1}{3}$ nat. Gröfse.

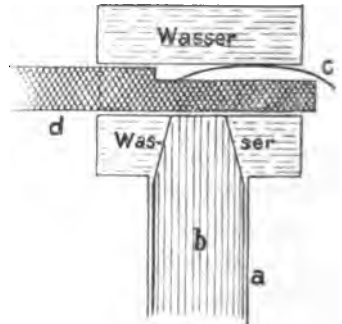


Fig. 2. Nat. Gröfse.

trische Kupferröhren hart aufgelötet, in deren einer der Kohlestab steckte. Die Röhren waren von einem starken Wasserstrom durchflossen, der durch ein an die innere Röhre gelötetes Kupferblech *b* zur Zirkulation gezwungen wurde. (In Fig. 2 fließt das Wasser vor dem Blech *b* ein und hinter ihm ab.) Die Kohlen waren elektrolitisch, soweit sie in den Fassungen steckten, verkupfert und etwas angefeilt, so daß ein gebogenes Blech *c* sie federnd in die genau passenden inneren Röhren pufste.¹ Die Kohlen waren 7 mm dick und das Stück zwischen den Fassungen 33 mm lang, so daß der Stab in der Mitte auf 20 mm gleichmäßig glühte. Auf diese Grundplatte mit der Kohle wurde ein Kessel mit doppelten Wandungen (von ca. 500 ccm Inhalt) durch Schrauben unter Zwischenlegung von Leder geprefst (in Fig. 1 angebrochen gezeichnet). Durch die doppelte Wand floß ein heftiger Wasserstrom. An einer Seite war

¹ Diese Anordnung stammt von unserem Mechaniker Herrn SCHLÜTZER.

ein gleichfalls wasserdurchflossenes, 4 cm weites, 10 cm langes Rohr angelötet, auf dessen ebengeschliffenem Ende eine Glasplatte gekittet war, durch die man den Stab photometrieren konnte zur Temperaturbestimmung mit dem „Wannerpyrometer“. Die Gase wurden durch in die Grundplatte eingelötete Silberöhrchen zu- und abgeleitet. Die abströmenden Gase passierten 10 cm lange PETTENKOFERSche Röhren voll Kalilauge zur Absorption von CyH und traten in einen Meßzylinder, worin sie über Wasser aufgefangen wurden. Die Bestimmung der CyH erfolgte nach LIEBIG durch Titration mit Silbernitrat. Das gemessene Gasvolumen wurde auf 0° und 760 mm reduziert.

Leider setzt die Unbeständigkeit der Kohle den Versuchen bei hoher Temperatur eine Grenze. Bei 1900° hielten die Stäbe nur 2—3 Stunden, bei 1700° dagegen mindestens 12 Stunden. Hierbei wurde die Oberfläche der Kohle graphitartig hart und metallisch, während das Innere mürbe erschien. Zugleich wuchsen bei 1900° ziemlich rasch kurz vor den Fassungen pilzartige Kohlebüschel heraus, die lose aufsassen, aber doch durch Erschütterungen nicht abfielen. Die Pilze bestanden aus fest zusammenhaftenden pelzartigen Fasern und wurden bei 1880° bis 2 cm, bei 1830° nur 0.5 cm lang. Sie enthielten keinen Stickstoff, wohl aber 0.5 % Wasserstoff.

Die Temperatur des Stabes wurde mit einem sorgfältig geeichten¹ Wannerpyrometer gemessen unter Berücksichtigung der kleinen Lichtschwächung durch die Glasplatte im Schaulrohr. Da der Stab frei strahlte, machten sich bei seiner kleinen thermischen Trägheit natürlich alle Schwankungen der Wechselstrommaschine bemerkbar, so daß die unten angegebenen Temperaturen nur auf 10° sicher sein dürften. Die Annahme, die der photometrischen Temperaturbestimmung zugrunde liegt, nämlich daß der Körper schwarz strahlt, ist bei der Kohle sehr nahe erfüllt.

Es mögen nun die Resultate folgen in Tabelle 2, worin $x\%$ die Menge HCy in Prozenten der gesamten austretenden Gase (Stickstoff + Wasserstoff + Cyanwasserstoff) bedeutet. Bei jeder der bei drei Temperaturen (abs.) gemachten Messungen ist die Strömungsgeschwindigkeit, die Menge der im Meßzylinder aufgefangenen Gase (auf 0° und 760 mm reduziert) und die auf Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm umgerechnete Menge Cyanwasserstoff angegeben

¹ NERNST und v. WARTENBERG, Verh. d. phys. Ges. (1906), S. 48.

(berechnet aus der Titration nach LIEBIG, wobei 1 g Silber 414 ccm Cyanwasserstoff entspricht).

Tabelle 2.

$T = 1908^{\circ}$				$T = 2025^{\circ}$				$T = 2148^{\circ}$			
Strömungsgeschwindigkeit: ccm Gas pro Min.	ccm austretende Gas 0°, 760 mm	ccm CyH 0°, 760 mm	$x\%$	Strömungsgeschwindigkeit: ccm Gas pro Min.	ccm austretende Gas 0°, 760 mm	ccm CyH 0°, 760 mm	$x\%$	Strömungsgeschwindigkeit: ccm Gas pro Min.	ccm austretende Gas 0°, 760 mm	ccm CyH 0°, 760 mm	$x\%$
4.1	364	5.8	1.57	6.8	546	12.9	2.30	7.6	455	18.7	3.94
6.8	409	5.4	1.32	7.9	687	18.1	2.76	8.3	455	18.6	3.94
8.1	455	6.2	1.84	16.2	728	18.9	1.87	9.1	864	15.5	4.07
8.2	491	5.4	1.09	18	819	18.1	2.16	20.2	728	16.5	2.22
16	637	5.4	0.85	35	910	16.6	1.79	22.8	728	20.6	2.76
16.5	910	6.6	0.73	39.5	910	18.5	1.46	41.5	910	18.3	1.97
19	728	6.4	0.87					43.3	910	10.3	1.12
30	910	4.2	0.46								

Eine graphische Darstellung der Versuche bietet Fig. 3, worin als Abszissen die Strömungsgeschwindigkeiten, als Ordinaten die $x\%$, aufgetragen sind. Wie zu sehen, steigt der CyH-Gehalt mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit und würde beim Nullwerden derselben, d. h. bei Stagnation des Gases den Maximalwert annehmen. Diesen kann man graphisch extrapolieren und findet so folgende Werte:

T abs.	$x\%$
2148	4.7
2025	3.1
1908	1.95

Ob diese Werte wirklich den Gleichgewichtswerten entsprechen, kann man dadurch prüfen, daß man die Wärmetönung der Reaktion (-59700 cal) aus den ermittelten Zahlen nach der VAN'T HOFF'schen Isochore ermittelt, wo dann im Falle, daß man die wahren Konstanten hat, die richtige Wärmetönung herauskommen muß. Die Formel für die Konstante lautet hier, da man N_2 und H_2 zu je 0.5 Atm. angewandt hat:

$$K = \frac{[N_2] \cdot [H_2]}{[CyH]^2} = \frac{\left(0.5 - \frac{x}{2}\right) \left(0.5 - \frac{x}{2}\right)}{x^2},$$

wofür man auch bis $x = 0.05$ bequemer setzt:

$$K = \frac{0.25}{x^3} \cdot (1 - 2x).$$

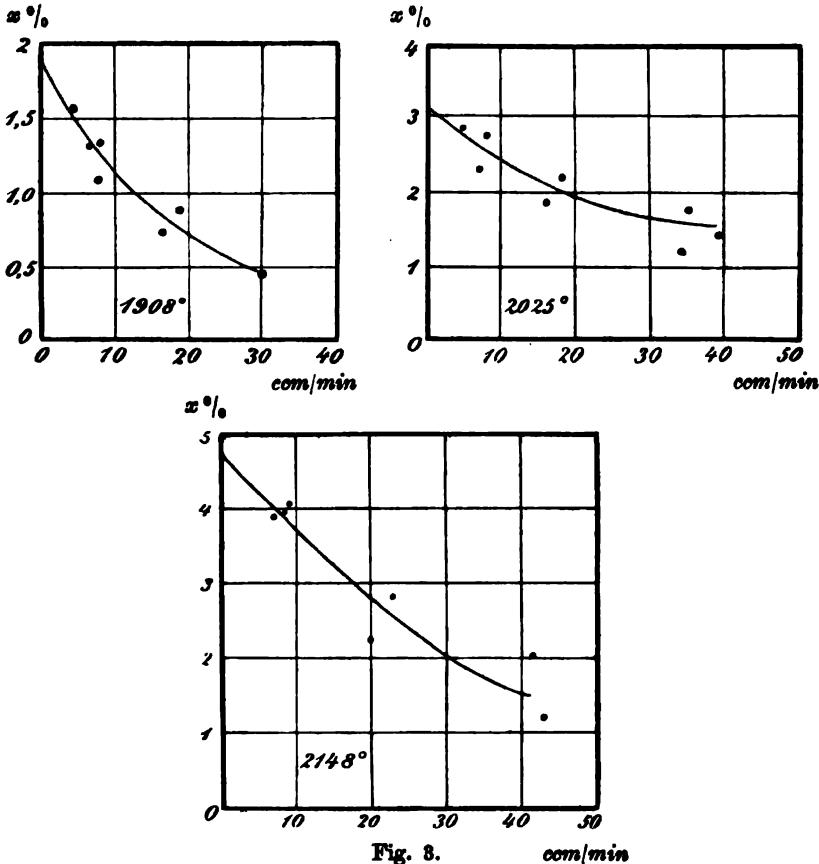


Fig. 8. com/min

Berechnet man nun für die oben gefundenen x -Werte die K und setzt sie in die Isochore ein, so erhält man folgende Werte für die Wärmetönung q :

Kombination von		q
x_{1908}	und x_{2148}	61500
x_{1908}	„ x_{2025}	62600
x_{2025}	„ x_{2148}	60300

Die so erhaltenen q -Werte liegen also sehr nahe dem oben erwähnten und es läßt sich durch eine Näherung der Werte von x durch Änderung derselben um 2—3% eine völlige Übereinstimmung

erreichen. Die x -Werte entsprechen also bis auf ca. 5 % dem wahren.

Einen Vergleich der gefundenen Werte mit den nach der NERNSTschen Theorie nach Gl. 3 berechneten gibt folgende Tabelle 3.

Tabelle 3.

x % ber. nach 4)	x % ber. nach 3)	x % gef.	T gef.	T ber. nach 3)	T ber. nach 4)
4.56	1.77	4.7	2148	2503	2155
3.04	1.16	3.1	2025	2936	2082
1.96	0.75	1.95	1908	2174	1908
I	II	III	IV	V	VI

Unter II und V sind die Werte angeführt, die aus Gl. 3 (S. 303) resultieren; die Übereinstimmung ist, wie bei der Unsicherheit der Konstanten C_{CyH} zu erwarten, nur der Größenordnung nach vorhanden. Besser passen die unter I und VI angeführten Zahlen, die nach der Näherungsformel berechnet sind:

$$\log K = \frac{13060}{T} + 2.2 + 2.6 - 2 \cdot 4.425 = \frac{13060}{T} - 4.05. \quad (\text{Gl. 4})$$

Wie man sieht, müßte man die Konstante C_{CyH} auf 4.425 erhöhen, um Anschluß an die Beobachtung zu erhalten. Hierbei ist aber noch zu bedenken, daß die Glieder für die spez. Wärmen fehlen, was bei so hohen Temperaturen den Unterschied erklären kann.

Es ist von Interesse, mit dieser Gleichung 4 die Zahlen zu vergleichen, die WALLIS¹ erhalten hat, als er einen Lichtbogen in einem Gemisch gleicher Teile N_2 und H_2 brennen liefs:

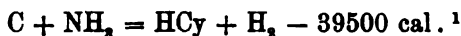
Tabelle 4.

cem Gas pro Min.	% CyH	Lichtbogen von:
16.6	20.5	25 Volt und
11.0	27.7	15 Amp.
8.0	33.4	
16.6	32.8	30 Volt und
8.2	33.6	21 Amp.

¹ WALLIS, *Lieb. Ann.* 845 (1906), 356, wo auch die ältere Literatur über die Elektrosynthese der Blausäure zu finden ist.

Mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit erhöht sich also die Ausbeute ziemlich unabhängig vom Wattverbrauch, was auf eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Bogens hindeutet. Extrapoliert man auf die Strömungsgeschwindigkeit 0, so erhält man ca. 40 % als den „Gleichgewichtszustand“, was nach 4 einer Temperatur von 3500° abs. entspricht, einem ganz plausiblen Wert für die nähere Umgebung des Lichtbogens. Es ist merkwürdig, daß bei solchen Temperaturen noch die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist.

Im Anschluß hieran möge auch noch ein von technischer Seite vielfach untersuchtes Verfahren zur Herstellung von Blausäure erörtert werden. Bei diesem gewinnt man HCy durch Überleiten von Ammoniak über glühende Kohle nach der Reaktion:

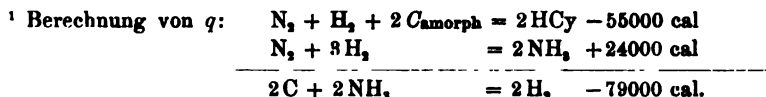


Da hier auf 1 Vol. NH_3 2 Vol. Reaktionsprodukte entstehen, wird die Differenz der verschwindenden und entstehenden Moleküle $\Sigma \nu = -1$ und die NERNSTsche Stabilitätsgleichung würde lauten,² da $C_{\text{NH}_3} = 3.31$ ist:³

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2][\text{HCy}]} &= \frac{39500}{4.571 \cdot T} - 1.75 \log T + 3.31 - 2.2 - 4.43 \\ &= \frac{8650}{T} - 1.75 \log T - 3.32, \end{aligned}$$

d. h. bei 1300° abs. würde der Numerus links 0.0076 werden oder nur sehr wenig NH_3 neben HCN beständig sein. Bei genügend kleiner Zerfallsgeschwindigkeit dieser beiden Gase (die praktisch vorhanden ist) würde daher fast alles NH_3 verwandelt werden. In der Tat ergeben nun auch die Versuche von Bergmann⁴, daß

1. bei etwa 1300° abs. fast 90 % des angewandten NH_3 in HCy verwandelt werden,



² Vergl. NERNST, l. c. S. 28.

³ BRILL, *Ann. Phys.* 21 (1906), 179.

⁴ BERGMANN, *Journ. f. Gasbeleuchtung* 1896, 117 u. 140. Vergl. ferner BERTELSMANN, *Technologie der Cyanverbindungen.* (München u. Berlin 1906.)

2. daß die Ausbeute bei steigender Temperatur von 1000 bis 1300° zunimmt,

3. daß starke Verdünnung des NH_3 mit H_2 die Ausbeute erhöht.

Der letzte Punkt steht in Widerspruch mit der Formel, ist aber leicht dadurch zu erklären, daß die Verdünnung sowohl die Stabilität des NH_3 erhöht, wie dessen Zerfallsgeschwindigkeit verlangsamt. Zu genaueren Berechnungen sind die Versuche leider nicht brauchbar, da einesteils die Konzentration des NH_3 im Abgase nicht angegeben, andernteils das Gleichgewicht nie erreicht ist. Bemerkenswert erscheint nur, daß aus den Versuchen hervorgeht, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des NH_3 bedeutend größer als die von HCy und kleiner als dessen Bildungsgeschwindigkeit ist. Immerhin zeigt dies Beispiel, wie sich die NERNSTsche Theorie zum bequemen Voraussagen einer eventuellen Rentabilität technischer Verfahren benutzen läßt, selbst bei Reaktionen, die zum großen Teil auf geschickter Benutzung verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten beruhen, wenn nur einzelne davon einigermaßen klein sind, so daß man ein momentanes Gleichgewicht supponieren kann.

III. Das Acetylgleichgewicht.

Kohle und Wasserstoff bilden im Lichtbogen, wie bekannt, Acetylen nach der Gleichung:



wobei zu bemerken ist, daß die Wärmetönung nach BERTHELOT — 58000, nach THOMSEN — 48000 cal und nach MIXTER — 51400 cal beträgt. Diese Differenzen von 20% tragen von vornherein eine große Unsicherheit in die Berechnungen hinein. Die Konstante $C_{\text{C}_2\text{H}_2}$ für die NERNSTsche Formel beträgt 3.2 (s. Tabelle 5, vgl. S. 300).

Tabelle 5.¹

	<i>T</i> abs.	<i>p</i> Atm.	<i>C</i>
	203	2.22	3.07
	213	3.55	3.05
	223	5.3	3.06
$\pi = 61.1 \text{ Atm.}$	233	7.7	3.08
	249	13.2	3.09
$\tau = 308^\circ \text{ abs.}$	273	26.45	3.14
	285	34.8	3.30
	288	37.9	3.36
	293	42.8	3.28

¹ TRAVERS, Untersuchung von Gasen. (Braunschweig 1905), S. 274. (Villard, Kuenen.)

Man erhält daher die Gleichung (vgl. S. 299):

$$\log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = \frac{11400}{T} - 3.2 + 2.2 = \frac{11400}{T} - 1 \quad (\text{Gl. 5})$$

Zur Untersuchung wurde Bombenwasserstoff (nach Passieren von glühendem Platinasbest, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) durch den in Fig. 1 abgebildeten Apparat geleitet. Leider ließen die maschinellen Mittel nur eine Temperatur von 2097° abs. erreichen, da die hohe Wärmeleitfähigkeit des reinen Wasserstoffes gegenüber der des Gemisches mit Stickstoff fast 1 HP. mehr beanspruchte zur Heizung der Kohle. Auch zerfiel diese viel rascher als früher. Bei niederen Temperaturen würden die Versuche eine derartige Zeit beanspruchen, um einigermaßen meßbare Mengen C_2H_2 zu erhalten, daß sie als unverhältnismäßig kostspielig (wegen der Stromkosten) aufgegeben wurden. Es ist daher auch nicht zu prüfen, ob die erhaltenen Werte wirklich Gleichgewichtskonzentrationen darstellen, da über die Zerfallsgeschwindigkeit des C_2H_2 im freien Gasraum nur Vermutungen aufgestellt werden können; sie repräsentieren nur die untere Grenze der erreichbaren C_2H_2 -Konzentration und können bei ihrer Kleinheit keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, sondern leicht um 100% falsch sein. Die Versuche sollten nur zur Orientierung dienen.

Die Absorption des C_2H_2 erfolgte in zwei PETTENKOFERSchen Röhren (das zweite diente nur zur Kontrolle) mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Das gefällte Acetylenkupfer wurde in Schwefelsäure gelöst, mit H_2S gefällt und (bei den kleinen Mengen) röstend geglüht und als CuO gewogen. 2 Cu entsprechen 1 C_2H_2 . Unter mehrstündigem Durchleiten ergaben 3 Versuche folgenden Prozentgehalt $x\%$ an C_2H_2 bei 2097° abs.

Tabelle 6.

ccm Gas pro Min.	ccm austretende Gase	mg CuO	ccm C_2H_2	$x\%$
7.5	455	3.2	0.42	0.093
17.3	764	3.7	0.48	0.063
35	910	2.6	0.34	0.037

Unter der Annahme, daß man es hier mit Gleichgewichtswerten zu tun hat, kann man extrapolieren auf $x = 0.13\%$ bei der Strömungsgeschwindigkeit 0. Ein Vergleich mit Gl. 5 ergibt:

	gefunden	berechnet	
T	2097	2935	(x zu 0.13 % gesetzt)
$x\%$	0.13	0.004	(T zu 2097° gesetzt).

Diese Differenz zeigt, daß Gl. 5 noch eines Korrektionsgliedes bedarf, und in der Tat ist diese ja unter Vernachlässigung der spez. Wärmen entstanden, eine Vereinfachung, die hier nicht gestattet ist, da es sich um die Differenz der Molekularwärmen eines 4- und 2-atomigen Gases handelt. Zu der einfachen NERNSTschen Gleichung muß ein Zusatzglied treten: $\frac{\sum \nu \beta}{4.571} \cdot T$, wo

$$\sum \nu \beta = \frac{\sum \nu C_p - \sum \nu 3.5}{2 T_0} \text{ ist. (Vgl. l. c. S. 23, Formel 32 u. 33.)}$$

Das erste Glied, $\sum \nu C_p$, berechnet sich, da für C_2H_2 das Verhältnis der spez. Wärmen¹: $\frac{C_p}{C_v} = 1.26$, für H_2 : $\frac{C_p}{C_v} = 1.41$ (beides bei $T_0 = 300^\circ$) ist, zu: 6.8 — 9.6. Es wird daher, da $\sum \nu$ hier, wo keine Volumveränderung bei der Reaktion eintritt, 0 ist:

$$\sum \nu \beta = \frac{6.8 - 9.6 - 0 \cdot 3.5}{2 \cdot 300} = - 0.0047.$$

Hieraus folgt für

$$\frac{\sum \nu \beta}{4.571} \cdot T = - 0.001 T,$$

und die Gleichgewichtsgleichung lautet daher:

$$\log \frac{[H_2]}{[C_2H_2]} = \log \frac{1-x}{x} = \frac{11000}{T} - 0.001 T - 1 \quad (\text{Gl. 6})$$

Wie ohne weiteres zu sehen, macht das neu hinzugekommene Glied viel aus bei hohen Temperaturen, und ein Vergleich des aus dem Versuch gefundenen Wertes mit Gl. 6. ergibt nun folgende Tabelle:

	gefunden	berechnet	
T	2097	1900	(x zu 0.13 % gesetzt)
$x\%$	0.13	0.73	(T zu 2097° gesetzt).

Danach läge der Versuchswert unterhalb des berechneten, oder das C_2H_2 wäre bei der Abkühlung wieder partiell zerfallen, was ganz plausibel erscheint.

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOPFER, Tabellen, S. 408.

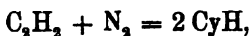
Die erste C_2H_2 -Synthese ist bekanntlich im Lichtbogen von BERTHELOT ausgeführt, der aber nur angibt, daß er „Ströme“ von C_2H_2 erhalten habe. Dagegen bemerkt LEPSIUS¹, er habe bei einem Vorlesungsapparat binnen 1 Min. mit einem 3 Amp.-Lichtbogen 10% C_2H_2 erhalten, was nach Gl. 6 einer Temperatur von 2500° entsprechen würde, während bei ca. 3500° (der „Bogentemperatur“ beim HCy-Gleichgewicht entsprechend, S. 309) 96% zu erwarten sind. Dies Manko ist ohne weiteres aus dem Nichterreichen des Gleichgewichtes zu erklären.

Daß übrigens die nach Gl. 6 berechneten Werte wohl der Größenordnung nach mit den beobachteten übereinstimmen, aber im Gegensatz zu Gl. 5 zu große Werte ergeben, kann damit zusammenhängen, daß für die spez. Wärme kein Temperaturkoeffizient angenommen ist. Ein solcher würde wahrscheinlich noch ein kleines positives Glied zu Gl. 6 hinzufügen und den Überschuss wieder kompensieren. Über die Temperaturkoeffizienten ist aber hier nichts bekannt. Auf den Einfluß eines solchen Gliedes kann man nach Analogie beim HCy-Gleichgewicht schließen. Führt man dort auch ein Glied für die spezifischen Wärmen ein, so erhält man an Stelle von Gl. 3:

$$\log \frac{0.25}{x^2} (1 - 2x) = \frac{13000}{T} - 0.00081 T - 3.2. \quad (\text{Gl. 7})$$

Da HCy nur ein 3-atomiges Gas ist, wird das hinzukommende negative Glied kleiner als beim C_2H_2 . Eine Rechnung ergibt nach dieser Formel für 2148° z. B. 11.8% HCy an Stelle der gefundenen 4.7% und der nach der einfachen Gl. 3 berechneten 1.77%. Man sieht, daß auch hier der richtige Wert in der Mitte liegt. Da aber die Konstante C_{CyH} doch unsicher ist, habe ich mich dort lieber mit der empirischen Gl. 4 begnügt.

Das CyH - und C_2H_2 -Gleichgewicht sind übrigens auch noch direkt verbunden durch die Gleichung:



deren Fassung nach der NERNSTschen Theorie (durch Subtraktion von Gl. 4 und Gl. 6) wird:

$$\log \frac{[N_2][C_2H_2]}{[CyH]^2} = \frac{2060}{T} + 0.001 T - 3.05. \quad (\text{Gl. 8})$$

¹ LEPSIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 1638.

Das erste Glied rechts ist sehr unsicher, da die unsichere Wärmetönung der C_2H_2 -Bildung als Differenz hineinkommt, und schwankt, je nachdem man nach THOMSEN oder BERTHELOT $q_{C_2H_2}$ einsetzt zwischen $\frac{2560}{T}$ und $\frac{400}{T}$. Jedenfalls zeigt die Gl. 7 aber, daß bei hohen Temperaturen CyH entstehen muß. Diese Umwandlung von C_2H_2 in CyH ist auch in der Tat beobachtet von BERTHELOT¹ bei Funkenentladungen, von MIXTER² bei Explosionen und von HOYERMANN³ im Lichtbogen. Auch ich konnte beim Studium des CyH-Gleichgewichtes stets das Auftreten von C_2H_2 bemerken und zwar bei 2148° zu ungefähr 0.1 Volumprozent des Gemisches von N_2 , H_2 und CyH. Da hierbei der Partialdruck des N_2 rund 0.5 Atm. war, wird aus Gl. 8:

$$\log \frac{[C_2H_2]}{[CyH]^2} = \frac{2060}{2148} + 0.001 \cdot 2148 - 3.05 - \log 0.5 = 0.36.$$

Nun war der Partialdruck des CyH zu 0.047 Atm. (s. S. 306) gemessen, also wird: $[C_2H_2] = 2.3 \cdot (0.047)^2 = 0.5\%$, d. h. der Druck des C_2H_2 ist in ungefährer Übereinstimmung mit der Beobachtung.

HOYERMANN (l. c.) leitete ein Gemisch von 1 Vol. C_2H_2 und 2 Vol. NH_3 durch den Lichtbogen. Da das NH_3 gewiß rasch komplet zerlegt wurde, hatte er im Gas in Atm.: 0.166 C_2H_2 + 0.334 N_2 + 0.5 H_2 . Bei einer ungefähren „Lichtbogentemperatur“ von 3500°, wie sie beim CyH-Gleichgewicht gefunden wurde (s. S. 309), ergibt Gl. 8 für das Verhältnis $\frac{C_2H_2}{CyH^2} = 33$ oder, da $C_2H_2 = 0.166$ Atm. war, für CyH 0.07 Atm., d. h. es hatten sich ca. 40% des C_2H_2 in CyH umgewandelt, während HOYERMANN 60 — 70% fand.

Beim Rückblick auf alle diese Gleichgewichte erscheint die NERNSTsche Theorie überall bestätigt und läßt die Partialdrucke der Komponenten stets mindestens der Größenordnung nach voraussagen, selbst bei so extremen Temperaturen und trotz der leider noch mangelhaften Kenntnis der physikalischen Konstanten. Allerdings genügt sie in ihrer einfachsten Form bei Reaktionen, an denen sich

¹ BERTHELOT, *Compt. rend.* 67 (1868), 1141.

² MIXTER, *Am. J. Soc.* [4] 10 (1900), 295.

³ HOYERMANN, *Chemikerzeitung* 26, 70—71.

verschiedenatomige Moleküle beteiligen, nicht mehr, vielmehr müssen bei hohen Temperaturen wesentlich werdende Korrektionsglieder für die Molekularwärmen angebracht werden.¹

Bei meinen Versuchen standen mir, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

¹ Anm. bei der Korrektur: PRING und HUTTON (s. *Chem. Soc.* 89 (1906), 1591) haben in einem Fig. 1 ganz ähnlichen Apparat die Bildung von C_2H_2 und CH_4 aus H_2 und Kohle bei Gegenwart von CO von 1700—2800° C (optisch gemessen) untersucht. Ihre Ergebnisse sind mit meinen Resultaten nicht in Einklang. Die Temperaturmessung halten sie selber nur für „relativ“ richtig. Da sie bei steigender Temperatur steigende Mengen sowohl für das exotherme CH_4 (0.5—1.5 %) als auch für das endotherme C_2H_2 (0.4—3 %) erhielten, scheinen mir diese Versuche für Gleichgewichtsfragen nicht in Betracht zu kommen.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1906.

Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat.

Von

ARTHUR MÜLLER.

Die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Salze des Zirkoniums zeigen bezüglich ihrer Zusammensetzung, ihrer Fällungsreaktionen in Lösung und ihrer Veränderungen beim Erwärmen der Lösung eine Mannigfaltigkeit, welche der Experimentalforschung und hiermit auch der kritischen Sichtung des vorhandenen wissenschaftlichen Materials wesentliche Schwierigkeiten bereitet. Die folgenden Mitteilungen sollen einige neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der zahlreichen auftretenden Erscheinungen bringen.

I. Das kolloidale Zirkoniumoxydhydrat.

Kürzlich wurde gezeigt¹, daß aus gefälltem Thoriumhydroxyd durch Zufügung geringer Mengen von Thoriumnitratlösung ein relativ sehr haltbares Hydrosol des Thoriumhydroxyds erhalten werden kann. Das Verfahren wurde einfach so gehandhabt, daß zu dem in Wasser verteilten, reingewaschenen Niederschlag aus einer Bürette sukzessive kleine Anteile der verdünnten Nitratlösung einfließen gelassen wurden, bis bei anhaltendem Kochen völlige Auflösung zu einem Hydrosol erfolgte.

Es war naheliegend, diesen einfachen Weg auch in analoger Weise zur Herstellung des Zirkonhydroxydsols zu verwenden, doch zeigte es sich alsbald, daß dieser Vorgang der Peptisation durch die zugefügte Salzlösung, im allgemeinen in der für Thoriumhydroxyd angegebenen Weise bei Zirkonhydroxyd nicht zum Ziele führt. In einem einzigen Falle gelang es, Zirkoniumhydroxyd, das aus 5 g

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 2857.

Zirkoniumnitrat mittels Ammoniak ausgefällt und gewaschen wurde durch Zufügung einer Lösung von 16.1 g Zirkoniumnitrat und Kochen völlig in ein opalisierendes, leicht filtrierbares Sol zu verwandeln. Welche Umstände in diesem einen Falle die Solbildung herbeigeführt hatten, konnte nicht entschieden werden, da es bei einer grossen Zahl anderer, unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommenen Versuchen nicht mehr gelang, auf diesem Wege ein Hydrosol zu erhalten. Die Ursache hierfür liegt vielleicht darin, daß heiss gefälltes oder erhitztes Zirkoniumhydroxyd überhaupt schwer angreifbar wird, so daß wohl das zugefügte Zirkonnitrat keine peptisierende Wirkung äussern dürfte.

In zweiter Linie wurde versucht, in eine Lösung von Zirkoniumnitrat aus einer Bürette in kleinen Anteilen Normalammoniaklösung einfließen zu lassen und jedesmal den entstandenen Niederschlag unter Umschütteln und schwachem Erwärmen wieder aufzulösen. Bereits *BERZELIUS*¹ hatte erkannt, daß eine Lösung von Zirkoniumnitrat leicht Zirkonhydroxyd aufnimmt; er hielt indes die so entstehende Lösung für die eines basischen Salzes.

Wurden z. B. 5 g Zirkonnitrat gelöst und in der oben beschriebenen Weise sukzessive 42.4 ccm $n/1$ NH_3 einfließen gelassen, so verblieb eine stark opalisierende Flüssigkeit, die sich durch Filtration von den geringen ungelösten Niederschlagsteilen trennen liess. Das Sol enthält in diesem Falle Ammonnitrat, doch scheint die Gegenwart dieses Elektrolyten auf Existenz und Haltbarkeit des Kolloids ohne Einfluss zu sein.

Ein dritter Weg, der am besten zur Peptisation des Hydroxyds führt, wird so durchgeführt, daß man zunächst 3 g Zirkoniumnitrat auflöst, in der Kälte mit Ammoniak ausfällt, den Niederschlag mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des NH_3 -Überschusses auswäscht und sodann vom Filter mit möglichst wenig Wasser in eine Lösung von 10 g Zirkoniumnitrat spült. Nun läßt man zunächst eine Viertelstunde in der Kälte stehen, erwärmt eine weitere Viertelstunde am Wasserbad und kocht schliesslich anhaltend etwa 20 Minuten. Es löst sich beinahe das gesamte Hydroxyd auf, der geringe unlösliche Rückstand wird absitzen gelassen und durch Filtration vom entstandenen Sol getrennt.

Die derart erhaltenen kolloidalen Lösungen sind mehr oder weniger stark opalisierende Flüssigkeiten, die beim Eindampfen

¹ *Pogg. Ann.* 4 (1825), 117.

einen gummiartigen Rückstand hinterlassen, welcher in Wasser zunächst aufquillt und sich dann neuerlich auflöst. Ein auf dem zuletzt beschriebenen Wege erhaltenes Sol hinterließ beim Eindampfen von 40 ccm auf dem Wasserbad und Trocknen bei 100° 0.9577 g Rückstand, in welchem durch Verglühen der Oxydgehalt zu 0.4984 g, also 52.04 % ZrO_2 ermittelt wurde.

Das Hydrosol des Zirkoniumhydroxyds schließt sich in seinem Verhalten gegenüber Elektrolyten völlig den anderen + geladenen kolloidalen Lösungen an. Folgende Zusammenstellung kennzeichnet die Ergebnisse der betreffenden Fällungsversuche:

Es fällen nicht:		Es fällen:	
Lösung	Konzentration Mol pro l	Lösung	Konzentration Mol pro l
HCl	5	HCl ¹	konz.
HNO ₃	5	HNO ₃ ¹	"
Essigsäure	7	H ₂ SO ₄	$\frac{1}{10}$
NH ₄ Cl	5	H ₂ SO ₄	$\frac{1}{100}$ ²
NH ₄ Br	1	Oxalsäure	$\frac{1}{10}$
NH ₄ NO ₃	1	Citronensäure	$\frac{1}{5}$
CH ₃ .COO.NH ₄	1	"	$\frac{1}{10}$ ²
BaCl ₂	$1\frac{1}{2}$	K ₂ CO ₃	$\frac{1}{10}$
Pb(NO ₃) ₂	1	COO.(NH ₄) ₂	$\frac{1}{50}$
		Na ₂ SO ₄	$\frac{1}{20}$
		Na ₂ SO ₄	$\frac{1}{100}$ ²
		Bernsteins. Ammon.	$\frac{1}{15}$
		Citronens. Ammon.	$\frac{1}{50}$
		Phosphors. Natr.	$\frac{1}{50}$

Die Fällungsversuche wurden so vorgenommen, daß zu etwa 5 ccm des kolloidalen Sols, welche sich in einem Probierröhrchen befanden, tropfenweise die betreffende Lösung zugefügt wurde. Die meisten Ausfällungen tragen den Charakter einer spontanen Koagulation, bei der ein gallertiges Hydrogel entsteht. Bei sehr geringer Konzentration der koagulierenden Lösung tritt die Ausflockung erst nach einigem Stehen auf. Völlig verschieden sind die Ausfällungen, welche konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure — und zwar nur bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses, zum Beispiel dem Sol im Verhältnis 1 : 1 zugefügt — bewirken. Erst beim schwachen

¹ Im Überschufs zugesetzt, fällt ganz allmählich.

² Im Überschufs zugesetzt, fällt nach einiger Zeit.

Erwärmen oder Stehenlassen entsteht eine deutliche Trübung; nach etwa einer halben Stunde sedimentiert ein körnig-flockiger Niederschlag, wobei die Lösung selbst sich völlig klärt. Die Ausfällung ist jedoch nur partiell, die klare Lösung enthält noch beträchtliche Mengen von Zr.

Die oben zusammengestellten Fällungsversuche ergeben folgendes. Schwach dissoziierte einwertige Anionen üben überhaupt keine, stark dissoziierte nur schwache koagulierende Wirkung aus. Die Wertigkeit des Kations ist für die koagulierende Wirkung des Elektrolyten ohne Belang. Mehrwertige Anionen wirken hingegen äußerst intensiv ausfällend. Dieser Befund stimmt mit den von HARDY¹ und FREUNDLICH² bezüglich der Elektrolytfällung des gleichfalls positiv geladenen Eisenhydroxydsols aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten bestens überein.

Es mag übrigens erwähnt werden, daß der Vorgang, durch Auflösen des gefällten Hydroxyds mittels zugefügter Salzlösungen, die starke hydrolytische Spaltung aufweisen, Hydrosole zu erhalten, im Prinzip schon in älteren Arbeiten Verwendung fand. So erhielt bereits GRAHAM³ durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Ferrichloridlösung und darauffolgende Dialyse ein Hydrosol des Ferrihydroxyds, während E. A. SCHNEIDER⁴ auf analoge Weise eine Wiederauflösung von gefälltem Eisenhydroxyd durch Aluminiumchloridlösung bewirkte.

Im Prinzip liegt in derartigen Solen dasselbe vor, wie in solchen, die durch längere Dialyse von stark hydrolytisch gespaltenen Salzlösungen erhalten werden. Ferrichloridlösungen hinterlassen bei längerer Dialyse gegen reines Wasser, wobei die hydrolytisch abgespaltene Säure zum großen Teil entfernt wird, ein Sol des Eisenhydroxyds. W. BILTZ⁵ erhielt durch Dialyse stark hydrolysierter Nitratlösungen (des Fe, Al, Ce, Th, Zr usw.) Hydrosole, die stets noch einen geringen Gehalt an NO_3 -Ion aufwiesen. Das zuletzt erwähnte Verfahren zeigt die Analogie am deutlichsten: in einem Falle wurde aus reinem, gefälltem Hydroxyd durch Vermittlung zugefügter geringer Anteile von Salzlösung ein Sol, im andern Falle

¹ *Proc. Roy. Soc. London* 66 (1899), 119.

² „Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte“, Dissert. Leipzig 1903.

³ *Compt. rend.* 59 (1864), 174.

⁴ *Ann.* 257 (1890), 372.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 4431.

blieb der Solzustand durch die geringen, nicht mehr durch Dialyse entfernbaren Elektrolytmengen (auf deren Vorhandensein das stets noch im Sol nachweisbare NO_3 -Ion hinweist), erhalten.

II. Zirkoniumnitrat.

Dieser Umstand und einige andere Beobachtungen legten die Frage nach der chemischen Natur des Zirkoniumnitrats nahe.

Dampft man die Lösung von Zirkoniumhydroxyd in Salpetersäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein weißer, amorpher Rückstand, der im Aussehen dem Zirkoniumnitrat des Handels entspricht. Nach älteren Angaben von R. HERMANN¹ und PAYKULL² hat dieser Körper die Zusammensetzung $\text{ZrO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ („Metazirkonsäuresalpetersäure“). Auch MANDL³ nimmt neuerdings an, daß Zirkoniumnitrat ein „basisches und kein neutrales Salz“ sei. Außer diesem Salz beschrieb PAYKULL⁴ noch ein „basisches Salz $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ “, welches beim wiederholten Abdampfen der Lösung des neutralen Salzes als rissiges Gummi zurückbleiben soll.

Vergleicht man jedoch den Oxydgehalt des amorphen, pulverigen Zirkoniumnitrats mit der oben wiedergegebenen Formel, so zeigt sich einerseits, daß dieser überhaupt bei verschiedenen Präparaten in ziemlich weiten Grenzen variiert.

Es enthielt zum Beispiel:

Zirkoniumnitrat A (selbst hergestellt)	47.88 % ZrO_2
„ B (Handelsprodukt)	41.7 „ ZrO_2
„ C (Handelsprodukt anderer Provenienz)	46.5 „ ZrO_2
„ D „ „ „	45.52 „ ZrO_2

Andererseits zeigt es sich, daß der theoretische Gehalt für die Zusammensetzung $\text{ZrO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ (53.1 % ZrO_2) nicht erreicht wird, daß hingegen die Präparate etwa zwischen den Grenzen $\text{ZrO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$ (36.2 % ZrO_2) lagen.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Lösungen von Zirkoniumnitrat sehr starke hydrolytische Spaltung aufweisen. MANDL⁵, der diesen Umstand neuerdings betonte, fand, daß auch durch Zusatz von 4 Molekülen Kaliumnitrat die hydrolytische Spaltung einer

¹ *Journ. prakt. Chem.* 31 (1884), 81.

² *Jahresbericht* 1873, 268.

³ *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 252.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 1719.

⁵ l. c.

wäßrigen Zirkoniumnitratlösung nicht hinten gehalten werden kann. Es lag daher der Schluss nahe, daß beim Eindampfen der Lösung ein Teil der hydrolytisch abgespaltenen Salpetersäure entweicht, während das Oxyd in einer äußerst fein verteilten Form zurückbleibt, in der es beim Lösen der Substanz in Wasser durch Vermittlung des noch vorhandenen Nitrats kolloidal gelöst wird.

Tatsächlich zeigen Lösungen von Zirkoniumnitrat in Wasser schon äußerlich deutliche Opaleszenz, wie sie getrübten oder kolloidalen Medien eigentümlich ist. Völlig unzweifelhaft wird jedoch diese Annahme durch das Gelingen der elektrischen Kataphorese bestätigt. Wird eine 1%ige Lösung von Zirkoniumnitrat in ein U-Rohr gebracht und der Einwirkung eines Stromgefälles ausgesetzt, so tritt sogleich Ausscheidung des flockigen Hydroxyds an der Kathode auf. Dieselbe Lösung (aus Zirkoniumnitrat B¹ bereitet) ergab bei Zusatz weniger Tropfen 1%iger Natriumsulfatlösung sofort eine voluminöse Ausfällung, die sich als Zirkoniumhydroxyd erwies. Diese Tatsache zeigt unzweideutig, daß die Lösung das Hydroxyd nicht bloß hydrolytisch abgespalten (wie es ja bei Schwermetallsalzlösungen oftmals der Fall ist), sondern tatsächlich in kolloidalem Zustande gelöst enthält, da sonst die Ausflockung durch das SO_4 -Ion des Natriumsulfats nicht eintreten könnte.

Bei Nitrat C gelang jedoch, wie es sich zeigte, die beschriebene Ausfällung des Hydroxydgels durch Zufügung von Natriumsulfatlösung nicht. Es erschien also der Schluss berechtigt, daß je nach dem Fortschritte der hydrolytischen Spaltung, bzw. der Abspaltung der Salpetersäure bei der Herstellung des Zirkoniumnitrats verschiedene Zwischenstufen in seiner Beschaffenheit bestehen.

Um daraufhin zu prüfen, wurden 30 g von Nitrat C in 500 ccm Wasser gelöst und am Wasserbad zur Trockne eingedampft. Vom Trockenrückstand wurde eine kleine Probe aufbewahrt, der Rest neuerlich in 500 ccm Wasser aufgelöst und von neuem, wie eben beschrieben, behandelt. Dieser Vorgang wurde dann mehrmals wiederholt. Die verschiedenen Rückstände wurden bei 95° getrocknet und hierauf bezüglich ihres Oxydgehaltes untersucht. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle vereinigt.

(S. Tabelle, S. 322.)

Die schliesslich zurückbleibende Substanz zeigte nicht nur äußerlich das Aussehen von Gummi oder hellem Dextrin, sondern quoll mit wenig Wasser in ganz gleicher Weise wie diese orga-

Probe	Aussehen	Eingewogen in g	Ausgew. ZrO ₂ in g	ZrO ₂ %
Ursprüngl. Substanz	Weißes, amorphes Pulver			46.5
Nach dem ersten Eindampfen	Weisse, amorphe Stücke	0.4601	0.2209	47.92
Nach dem zweiten Eindampfen	Weisse, opake, oberflächlich glänzende Krusten	0.4782	0.2428	50.77
Nach dem dritten Eindampfen	Spröde, durchscheinende, oberflächlich glänzende Krusten	0.4212	0.2348	55.74
Nach dem vierten Eindampfen	Gummiartige, durchschein., glasglänzende, spröde Stückchen	0.8910	0.5196	58.31

nischen Kolloide auf und löste sich zu einer äußerst viskosen, klebrigen Masse, welche beim Verdünnen mit Wasser sich zu einer stark opalisierenden Flüssigkeit verteilte.

Aus dem Gesagten ist nun folgendes zu schliessen. Das Zirkoniumnitrat ist kein Salz von konstanter Zusammensetzung, sondern ein Gemenge von Nitrat und durch Hydrolyse beim Eindampfen entstandenem Oxyd, je nach der Bereitung, nach ganz zufälligem und inkonstantem Verhältnis zusammengesetzt. Alle Formeln für „basische Zirkoniumnitrate“ sind daher aus der Literatur zu streichen.

III. Andere Zirkoniumsalze.

Andere lösliche Salze des Zirkoniums habe ich bisher nicht in den Kreis der experimentellen Betrachtungen gezogen. Es ist jedoch zweifellos, daß bei deren wäßrigen Lösungen ähnliche Verhältnisse eine Rolle spielen, wie sie eben für Zirkoniumnitrat dargelegt wurden. Hierauf deuten auch folgende in der Literatur verzeichneten Versuchsergebnisse. Wie RUEB¹ fand, entsteht durch Dialyse einer Lösung von Zirkonoxychlorid kolloidales Zirkoniumhydroxyd, das etwas Cl enthält. Nach fernerem Angaben desselben Forschers² erleidet eine wässrige Lösung von Zirkoniumoxychlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur rasche Veränderung durch Hydrolyse. Eine $\frac{1}{1}$ norm. Zirkonoxychloridlösung, welche kurze Zeit auf 100° erhitzt wurde, gibt mit Natriumsulfat und Ammoniumsulfat Nieder-

¹ Z. anorg. Chem. 43 (1905), 85—93.

² Z. anorg. Chem. 43 (1905), 282—303.

schläge. Wird obige Lösung wiederholt mit Wasser eingedampft, so hinterbleibt ein Niederschlag, der leicht durchs Filter geht und sich im Wasser kolloidal löst.

Neutrales Zirkoniumsulfat¹ löst am Wasserbade große Mengen von eingetragenen Zirkoniumhydroxyd auf; der beim Eindampfen zurückbleibende Körper enthält viel mehr Zirkoniumoxyd, als der Formel ZrOSO_4 entsprechen würde. Die wäßrige Lösung dieses Rückstandes ist teilweise kolloidal.

Alle diese Beobachtungen stimmen mit Eigenschaften des kolloidalen Zirkoniumhydroxyds, resp. des als teilweise kolloidal erkannten „Zirkoniumnitrats“ überein. Es erscheint daher der Schluss berechtigt, daß das Experiment eine durchgreifende Analogie der stark hydrolytisch gespaltenen gelösten Zirkonsalze ergeben wird. Auf diese Weise wird es vielleicht möglich werden, eine Reihe der bei Zirkonsalzen auftretenden mannigfaltigen Erscheinungen unter einem neuen Gesichtspunkte zu betrachten.

IV. Fällungsreaktionen der Zirkoniumsalze.

In der Literatur sind vielfach Fällungsreaktionen und Fällungsprodukte beschrieben, welche mit Zirkonsalzlösungen — also, wie gezeigt wurde, unter Umständen nicht wirklich kristalloiden, sondern zum Teil kolloidalen Lösungen — erhalten wurden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß hierbei in sehr vielen Fällen gar keine chemischen, nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, sondern lediglich inkonstante Absorptionsverbindungen des durch Anionenwirkung ausgefällten Zirkoniumhydroxydgels mit dem fällenden Anion entstanden waren, die sodann vielfach analysiert und als „basische Salze“ beschrieben wurden. Hierauf deuten die zahlreichen komplizierten Formeln hin, welche verschiedene Autoren derartigen Fällungen zuschrieben. PAYKULL² beschrieb z. B. eine Verbindung $5\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, HERMANN³ ein Karbonat der Zusammensetzung $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, WARREN⁴ ein Sulfit $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. VENABLE und BASKERVILLE⁵ heben hervor, daß durch Fällen einer Zirkonsalzlösung mit Kalium- oder Natriumoxalat zuerst

¹ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 456—459.

² *l. c.*

³ *l. c.*

⁴ *Journ. prakt. Chem.* **75** (1858), 361.

⁵ *Journ. Am. Chem. Soc.* **19** (1897), 12.

ein Niederschlag von Zirkoniumhydroxyd entsteht, der sodann in die Verbindung $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_4$ übergeht.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß in allen diesen Fällen ein Hydrogel des Zirkoniumhydroxyds vorlag, das, der analogen Eigenschaft der meisten kolloidalen Gele gemäß, Anteile des koagulierenden Ions adsorbiert enthielt. Die ganzen Verhältniszahlen waren sodann natürlich nur zufällige Ergebnisse.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse wären eine große Anzahl in der Literatur beschriebener Verbindungen des Zirkoniums, vor allem jene, die durch Ausfällung von Zirkoniumnitratlösungen durch Elektrolyte mit mehrwertigem Anion erhalten wurden, hinsichtlich des Umstandes nachzuprüfen, ob es sich um charakterisierte Verbindungen oder um Absorptionsverbindungen des koagulierten Hydroxydgels handelt. Auch die von MANDL¹ näher untersuchten Fällungen von Zirkonsalzlösungen mit organischen Säuren müßten im Hinblick auf diesen Umstand unterschieden werden.

¹ l. c.

Freiberg, November 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1906.

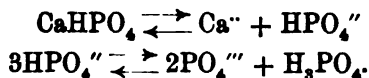
Die Zersetzung des Dicalciumphosphats durch Wasser.

Von

K. BUCH.

Mit 1 Figur im Text.

In einer 1899 erschienenen Arbeit hat RINDELL¹ nachgewiesen, daß die Calciumsalze der Orthophosphorsäure durch Wasser zersetzt werden, indem die mit dem Bodenkörper in Berührung stehende wässrige Lösung eines solchen Salzes saurer ist, als der Zusammensetzung des Ausgangskörpers entspricht. Letzterer läßt sich demnach durch wiederholte Behandlung mit Wasser in basischere Produkte umwandeln. Das $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ hat RINDELL so in CaHPO_4 umgewandelt und letzteres wieder in $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Die Gleichgewichte, die diesen Vorgang ermöglichen, sind folgende:



Das Löslichkeitsprodukt des $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ist bedeutend geringer als das des CaHPO_4 . Ersteres fällt folglich heraus, sobald das Produkt aus den Ca-Ionen und den PO_4 -Ionen überschritten ist. Daß bei diesen Vorgängen auch die Ionen des Wassers beteiligt sind, ist nicht zweifelhaft, obgleich der Betrag dieser Beeinflussung vorläufig nicht zu ermitteln ist.

Die von RINDELL in zwei Versuchsreihen durchgeführte Umwandlung verläuft nicht stetig in bezug auf die Löslichkeitsabnahme. Die Konzentration steigt anfangs, fällt aber dann rapide beim Quotienten $\text{PO}_4/\text{Ca} = 0.81$ des Bodenkörpers, wobei der Quotient der Lösung plötzlich steigt. Hierauf wird die Umwandlung allmählich stetig. Diese Unregelmäßigkeiten schienen darauf hin-

¹ Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate, Helsingfors 1899.

zudeuten, daß bei der Umwandlung nicht nur $\text{Ca}_3\text{-Phosphat}$ entsteht, sondern womöglich auch Zwischenprodukte, die sich in analoger Weise umwandeln lassen. Von solchen theoretisch denkbaren Zwischenprodukten hebt RINDELL folgende als freie Verbindungen vorkommende hervor. $2\text{CaHPO}_4 : \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (Quotient 0.80) kommt im Martinit vor, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 : \text{CaHPO}_4$ (Quotient 0.75) das sogenannte achtneuntel gesättigte Phosphat und $\text{CaHPO}_4 : 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (Quotient 0.70), welche Formel einem im Sombrero-Guano entdeckten Minerale Zeugit zukommen soll. Die beiden ersten Verbindungen fallen in den Bereich der stärksten Löslichkeitsabnahme in den Versuchsreihen und werden rasch passiert. Die letztere entspricht einem relativ beständigen Verhältnis.

Um die genannten Erscheinungen näher zu untersuchen und womöglich im allgemeinen einen Einblick in die sehr komplizierten hydrolytischen Verhältnisse der Calciumphosphate zu gewinnen, unternahm ich auf Veranlassung von Prof. RINDELL eine nähere Untersuchung dieses Umwandlungsprozesses. Meine Versuche wurden nach demselben Schema wie die RINDELLs ausgeführt, nur wurden größere Mengen Salz verwendet in der Absicht, die Umwandlung zu verlangsamen, um dadurch die Zwischenstufen näher verfolgen zu können. Zuerst wurden zwei Versuchsreihen mit 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ = 58.09 Millimole und je 0.5 l Wasser bei 25.0° in Gang gesetzt, die die ganze Zeit völlig übereinstimmend verliefen. Das Ergebnis der einen ist in der Tabelle 1 mitgeteilt. Später wurden noch drei Versuchsreihen mit bzw. 8.61 g = 50 Millimole, 6.88 g = 40 Millimole und 0.615 g = 3 Millimole in Gang gesetzt. Die Resultate sind in den Tabellen 2, 3 und 6 zu finden. Zur Ergänzung und Vergleichung wurden auch RINDELLs Versuchsreihen mit 5 und 1 g beigelegt, jedoch umgerechnet, indem für das Molekulargewicht des CaO 56.1 angewandt wurde statt 56.0 im Original.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Die genannten Mengen Salz wurden mit je 0.5 l Wasser, das durch Durchsaugen von ammoniak- und kohlensäurefreier Luft gereinigt worden war, versetzt, worauf sie 20 Stunden im Rotationsthermostaten bei der genannten Temperatur 25.0° rotierten. Nach 2—3stündigem Stehen wurde die Lösung mit einem Heber entfernt, neues Wasser hinzugefügt, welches nach 20 Stunden wieder entfernt wurde usw. Die Flaschen wurden jedesmal vor und nach der Einfüllung gewogen, um die jedesmal herausgenommenen Mengen Lösung zu kennen. Diese sind in den Tabellen unter V mitgeteilt. Von jeder

Lösung wurde eine bestimmte Menge zur Analyse abgemessen. Die so ermittelten Konzentrationen der Lösungen, in Millimolen pro Liter angegeben, sind mitgeteilt unter Ca(C) bzw. $\text{PO}_4(\text{C})$. Da die Konzentrationen der Lösungen und auch die jedesmal herausgenommenen Mengen Lösung bekannt waren, so war auch bekannt, wieviel Ca und PO_4 in Millimolen gemessen jedesmal entnommen wurde Ca(L) bzw. $\text{PO}_4(\text{L})$ und folglich auch wieviel im Bodenkörper und dem geringfügigen Anteil der übrig gebliebenen Lösung nachblieb Ca(R) bzw. $\text{PO}_4(\text{R})$. Die kleinen Mengen Ca und PO_4 der letzteren wurden ohne erheblichen Fehler als zum Bodenkörper gehörig betrachtet. Nach Beendigung jeder Versuchsreihe wurde der Bodenkörper in Salzsäure aufgelöst und analysiert. Die so gefundenen und berechneten Werte für die Zusammensetzung der in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Endkörper sind folgende:

Rückstand nach:	Gefunden:	Berechnet:	Zahl d. Lsg.:
10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$	Ca 8.34 Millimole	—	
	PO_4 6.16 "	—	
	Q 0.781	—	
8.61 g "	Ca 34.00 "	34.16 Millimole	33
	PO_4 24.17 "	25.98 "	
	Q 0.711	0.761	
6.88 g "	Ca 26.30 "	26.34 "	33
	PO_4 18.54 "	19.68 "	
	Q 0.705	0.747	
5 g "	Ca 21.098 "	20.97 "	32
	PO_4 14.540 "	14.11 "	
	Q 0.689	0.673	
1 g "	Ca 2.087 "	2.025 "	29
	PO_4 1.409 "	1.281 "	
	Q 0.675	0.609	
0.516 g "	Ca 0.922 "	0.970 "	15
	PO_4 0.610 "	0.656 "	
	Q 0.661	0.676	

Die Übereinstimmung der bezüglichen Millimolzahlen ist verhältnismäßig gut, besonders, wenn man in Betracht zieht, daß die berechneten Werte mit allen Fehlern der zahlreichen Einzelbestimmungen belastet sind. Der Bodenkörper in der Versuchsreihe mit 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$, welcher 78 mal mit je einem $\frac{1}{2}$ l Wasser behandelt worden war, wurde in einen 2 l fassenden Kolben gebracht, nachher 10 mal mit je 2 l und schließlich noch in einer großen Flasche bei Zimmertemperatur 1 mal mit 11 l Wasser behandelt. Die Versuche mit 2 und 11 l wurden in unbeweglichen Flaschen

unter stetiger Umrührung ausgeführt. Die durch einen Heißluftmotor betriebene Umrührung war nach FREYSS¹ eingerichtet. Bei einer so großen Zahl Einzelbestimmungen lohnte es hier nicht, den Bodenkörper bis zu Ende zu berechnen. Die Berechnung wurde fortgeführt bis zu Vers. 53, wonach mit der Pipette ein kleiner Teil des aufgeschlämmten Bodenkörpers entnommen und analysiert wurde. Später wurden bei 58 noch eine größere Menge, bei 69, 72 und 76 kleinere Portionen zur Analyse entnommen. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers wurde gefunden wie folgt:

Nach Vers.	53	Ca	0.72	Millimole	PO ₄	0.52	Millimole	PO ₄ /Ca	0.724
„	„	58	Ca 15.33	„	PO ₄	11.19	„	PO ₄ /Ca	0.721
„	„	69	Ca 1.674	„	PO ₄	1.231	„	PO ₄ /Ca	0.735
„	„	72	Ca 0.596	„	PO ₄	0.438	„	PO ₄ /Ca	0.735
„	„	76	Ca 0.312	„	PO ₄	0.228	„	PO ₄ /Ca	0.730.

Diese Zahlen geben keinen absolut zuverlässigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Bodenkörpers, weil letzterer wahrscheinlich nicht homogen war, und die entnommenen Proben vielleicht nicht alle Bestandteile in richtigem Verhältnis enthielten. Da die Konzentrationen und die Quotienten der Lösungen sich jedoch konstant zeigten und die partiellen Analysen des Bodenkörpers vor allem mit der Analyse des Endkörpers gut übereinstimmte, ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß der Bodenkörper auch von Versuch 53 an nur unmeßbar verändert wurde.

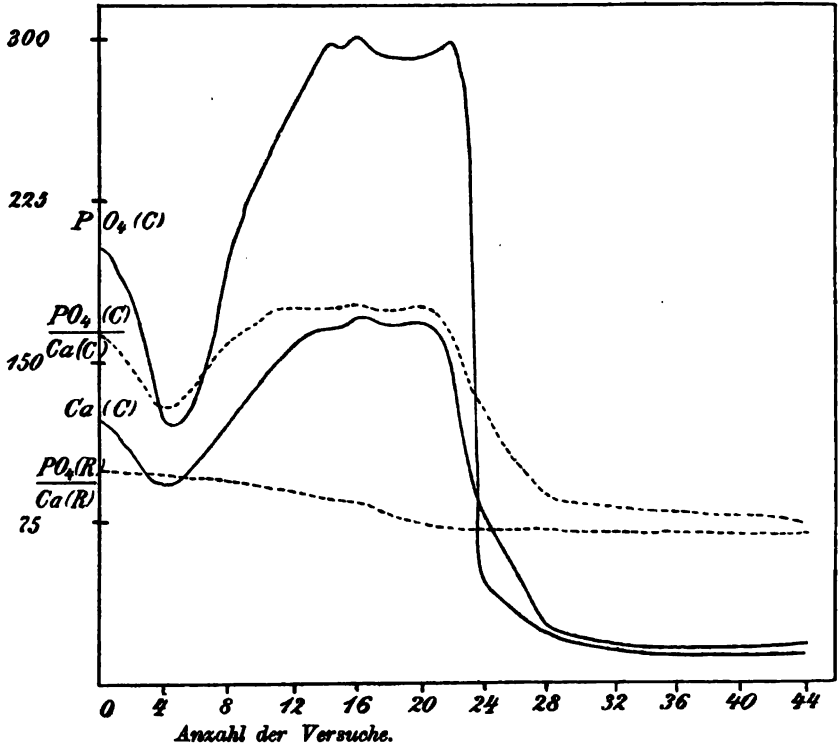
Der Vergleich der gefundenen und berechneten Werte für die Zusammensetzung der Endkörper zeigt, daß die Ca-Bestimmungen im allgemeinen sehr gut übereinstimmen, daß der Bodenkörper aber meist weniger PO₄ enthält als berechnet. Mit den Lösungen ist folglich mehr Phosphorsäure weggenommen worden, als die Analysen ergaben. Die Ursache dieses Verlustes ist wohl in der Analysenmethode zu suchen, da es bei der Herausfällung des Kalkes als Oxalat schwer zu vermeiden ist, daß auch kleine Mengen Phosphorsäure mitgerissen werden, und das Ammoniummagnesiumphosphat außerdem ein wenig löslich ist in einer Oxalationen enthaltenden Lösung. Daß nicht zu große Kalkwerte erhalten wurden, beruht darauf, daß das herausgefällte Calciumoxalat nicht gewogen, sondern mit Chamäleon titriert wurde. Um ein einigermaßen richtiges Bild für die Quotienten des Bodenkörpers zu gewinnen, wurden für

¹ Chem. Centrbl. 1898 II, 983.

einige Versuchsreihen mit Hilfe der durch die Analyse gefundenen Werte für die Endkörper Korrektionsstabellen ausgearbeitet, die in den Tabellen unter $\text{PO}_4(\text{R})/\text{Ca}(\text{R})$ korr. zu finden sind. Die Korrektion wurde so ausgeführt, daß der Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten Werte für den Rückstand auf die einzelnen Entnahmen verteilt wurde im Verhältnis zur Größe der entnommenen Menge PO_4 . Da der Kalk stimmte, waren Korrekturen nämlich nur für die Phosphorsäure nötig. Mit diesen neuen Werten für die jedesmal fortgenommenen gelösten Bestandteile wurde dann der jedesmalige Rückstand berechnet und aus diesem der Quotient $\text{PO}_4(\text{R})/\text{Ca}(\text{R})$ korr. In der ersten Versuchsreihe mit 10 g wurde, da der Rückstand hier nicht bekannt war, unter Voraussetzung, daß der Kalk richtig war, berechnet, wieviel PO_4 nötig war, um mit der gegebenen Ca-Menge den Quotienten 0.724 zu geben, der durch die partielle Analyse des Bodenkörpers gefunden worden war. Der Unterschied zwischen der so gefundenen und der erst berechneten Menge Phosphorsäure wurde in der genannten Weise verteilt und der Quotient berechnet. Die Berechtigung dieser Korrektionsmethode erscheint mir bestätigt durch den Vergleich mit dem Analysenresultate der mit der ersten Versuchsreihe 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ oben erwähnten parallel geführten Versuchsreihe. Diese wurde beim 24. Versuche beendet. Der Bodenkörper wurde analysiert und enthielt 43.29 Millimole Ca und 32.00 Millimole PO_4 . Der Quotient war 0.737. Der entsprechende korrigierte Quotient in der ersten Versuchsreihe ist 0.736.

Betrachtet man den Gang der Löslichkeit in den verschiedenen Versuchsreihen, so findet man bei allen, bis auf die zwei letzten Reihen mit 1 und 0.516 g zuerst eine schwankende Löslichkeit, sowohl für Ca wie für PO_4 . Meist geht die Konzentration anfangs ein wenig herab, fängt dann aber an stetig und gleichmäßig zu steigen. Ein Maximum wird erreicht, die Löslichkeit schwankt wiederum ein wenig, und fängt dann an rapide zu fallen. Die maximale Konzentration der Lösung ist etwa 3.0 Millimole pro Liter für PO_4 und 1.7 Millimole pro Liter für Ca. Der Gang ist, wie genannt, derselbe für die vier ersten Reihen, nur das rapide Fallen tritt in den Versuchsreihen mit wenig Bodenkörper früher ein, als in denen, wo größere Mengen Salz verwendet wurden. Einen guten Überblick über die Veränderungen sowohl in bezug auf die Konzentrationen als auf die Quotienten der Lösungen und des Bodenkörpers gibt die beigegefügte Kurvenzeichnung. In der ersten Versuchs-

reihe ist die Konzentration beim 23. Versuche 2.855 Millimole pro Liter für PO_4 und 1.699 Millimole pro Liter für Ca. Beim Versuch 24 sind die entsprechenden Werte 1.336 und 0.951, bei 25 0.725 und 0.602, bei 26 0.492 und 0.514. Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, ist die Konzentration der Phosphorsäure zuerst bedeutend gröfser als die des Kalkes, fällt aber schneller als diese,



Kurvenskizze für eine Versuchsreihe von 10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ mit je 0.5 l Wasser behandelt.

so daß sie alsbald unter die Ca-Konzentration sinkt (Versuch 26). Die Löslichkeit geht von hier ab stetig immer langsamer werdend herab, sich jedoch gegen Ende konstant haltend. Zu beachten ist, daß die Löslichkeitszahlen RINDELLS in den Versuchen höher sind, wo noch unzersetztes CaHPO_4 als Bodenkörper vorhanden ist, was von der bei seinen Versuchen benutzten höheren Versuchstemperatur 30° bedingt ist. Der Quotient der Lösungen folgt den Schwankungen der Löslichkeit genau. Im Anfang hat er den Wert

1.6.¹ Sein Maximum ist 1.8, eine Lösung, die der Zusammensetzung nach einem Gehalt von 90 % $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht. Wo die Löslichkeiten fallen, fällt auch der Quotient und hält sich gegen Ende mit geringen Schwankungen zwischen 0.7 und 0.8.

Das größte Interesse bietet die Veränderung des Quotienten des Bodenkörpers. Wir bemerken für diesen anfangs eine langsame Veränderung, die jedoch bei steigender Löslichkeit bedeutend beschleunigt wird. Die für die Frage der Zwischenprodukte wichtigen Umwandlungsstufen 0.80 und 0.75 fallen gerade in den Bereich der höchsten Löslichkeit und werden deshalb, wie in den Versuchen RINDELLS, verhältnismäßig rasch passiert. Nachdem aber die Löslichkeiten gefallen sind, erhält der Quotient alsbald einen konstanten Wert und ist trotz Anwendung großer Mengen Wasser, wie in der ersten Versuchsreihe, praktisch nicht weiter zu verändern, wobei außerdem bemerkenswert ist, daß die Umwandlungen der verschiedenen Versuchsreihen alle mit verschiedenen Quotienten stehen bleiben, indem die mit größeren Mengen Ausgangsmaterial einen mehr sauren, die mit kleineren Mengen einen mehr basischen Endkörper geben, wie aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen in der Tabelle S. 327 ersichtlich ist. Die Umwandlung bis zum Ca_3 -Phosphat durchzuführen ist nur in den zwei letzten Reihen gelungen.

Was die Frage nach den Zwischenprodukten betrifft, so dürfte aus den gegebenen Resultaten wohl unzweideutig hervorgehen, daß solche existieren, denn die praktisch nicht weiter umwandelbaren Endkörper haben in den 4 ersten Reihen noch garnicht die Zusammensetzung des Ca_3 -Phosphats, und die Annahme, daß noch CaH -Phosphat vorhanden wäre ist ausgeschlossen, weil die Löslichkeit dieses Salzes bedeutend höher ist, als die der Endkörper und sich deshalb geltend machen würde, solange davon noch etwas vorhanden wäre. Die Löslichkeit der Endkörper ist aber außerdem

¹ CAMERON und SEIDELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26, 1454, haben Gleichgewichtsversuche mit Wasser und CaH -Phosphat angestellt und den Quotienten 1.82 erhalten bei 25°. Das von ihnen benutzte Präparat war jedoch wasserfreies Salz, wogegen das hier angewendete 2 Mol. Kristallwasser enthält. Ersteres Salz ist jedoch auch von RINDELL untersucht worden. Es ist viel schwerer löslich als das 2fach gewässerte. Für die Temperatur 30° erhielt der genannte Forscher den Quotienten 1.65. Der Unterschied zwischen diesem Werte und dem von CAMERON und SEIDELL erhaltenen ist wohl von der Verschiedenheit der Versuchstemperatur verursacht.

noch höher als die des Ca_3 -Phosphats, wobei bemerkenswert ist, daß die mehr sauren Endkörper die höchste, die mehr basischen die niedrigste Löslichkeit haben, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, die die Konzentrationen des letzten Versuches jeder Versuchsreihe darstellen.

Versuchsreihe	I	Ca	0.22	Millimole pro l	PO_4	0.17	Millimole pro l
„	II	Ca	0.20	„	„	PO_4	0.14
„	III	Ca	0.20	„	„	PO_4	0.15
„	IV	Ca	0.18	„	„	PO_4	0.15
„	V	Ca	0.10	„	„	PO_4	0.07
„	VI	Ca	0.09	„	„	PO_4	0.06

Wie viele solche Zwischenprodukte existieren, und ob sie die oben genannten Zusammensetzungen haben, oder noch andere, ist auf diesem Wege wohl schwierig festzustellen. Ein Versuch, die Frage mit Hilfe der Phasenregel zu lösen, wie sie nach MILLERS und KENRICKS¹ Anweisung zu denselben Zwecken öfters angewandt worden ist, wurde aufgegeben teils weil die Verhältnisse so kompliziert liegen, daß die Frage nicht in derartig allgemeiner Weise zu behandeln ist, und teils weil die Lösungen keinen Gleichgewichtszustand darstellen. CAMERON und SEIDELL², die neuerdings Löslichkeitsversuche sowohl mit CaH -Phosphat als Ca_3 -Phosphat unternommen haben, hatten mit letzterem Salz nach 3 Monaten noch kein Gleichgewicht erhalten.

Die anfängliche Steigerung der Löslichkeit ist von einer allmählichen Veränderung im Aussehen des Bodenkörpers begleitet, indem die Kristallblättchen des $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verschwinden und ein amorpher Bodenkörper auftritt. Schon einige Zeit vor dem Fallen der Löslichkeit erscheint der ganze Bodenkörper amorph, ein sichtbares Zeichen der vor sich gegangenen Umwandlung. Die ganze amorphe Masse kann jedoch nicht aus basischen Umwandlungsprodukten bestehen. Die starke Steigerung der Löslichkeit, die beinahe 50% beträgt, ist nämlich kaum anders zu erklären, als daß das kristallinische CaH -Phosphat mit 2 Molekeln Kristallwasser durch das Lösungswasser hydratisiert wird zu leicht löslichen, mehr Wasser enthaltenden Produkten. Abgesehen von diesen Vorgängen kann man sich den Mechanismus der Umwandlung zu basischer Zusammen-

¹ Journ. Phys. Chem. 7, 259.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1505.

setzung folgendermaßen vorstellen. Durch die Einwirkung des Wassers löst sich eine gewisse Menge CaHPO_4 , wobei Ca^{++} - und HPO_4^{--} -Ionen auftreten. Gemäß der Seite 325 erwähnten Gleichungen wird ein Teil der letzteren zersetzt unter Bildung von PO_4^{---} -Ionen. Die genannten und auch andere theoretisch denkbare Ionen können wahrscheinlich in den verschiedensten Kombinationen als Komplexe zusammentreten. Wird das Löslichkeitsprodukt solch einer Kombination überschritten, fällt sie heraus. Ein so entstandenes Zwischenprodukt ist denselben Zersetzungsgesetzen unterworfen, wie der Ausgangskörper. Es wird wie dieser in mehr basische Produkte umgewandelt, nur geht die Umwandlung nunmehr zufolge der geringen Löslichkeit bedeutend langsamer vor sich. Beim Herausfallen der Zwischenprodukte wird das Gleichgewicht gestört. Es lösen sich neue Mengen Dicalciumphosphat, welche wiederum zersetzt werden unter Bildung von Zwischenprodukten u. s. f. Hieraus erklärt sich die lange Zeitdauer, die zur Erreichung dieses Zustandes erforderlich ist. Ob bei den genannten Vorgängen gleichzeitig verschiedene Produkte herausfallen, oder ob die zuerst gebildeten mehr saure sind, die sich dann allmählich in andere basischer Zusammensetzung umwandeln, ist schwierig zu entscheiden. Wie aus den Versuchen hervorgeht, haben die sauren Produkte eine höhere Löslichkeit als die basischen. Der allgemeinen Regel gemäß müßten also erstere als die weniger stabilen Phasen zuerst auftreten, um allmählich in die stabilste Form überzugehen. Solange noch Dicalciumphosphat als Bodenkörper vorhanden ist, geht die Umwandlung rasch vor sich (vergl. in den Tabellen die Veränderung des $Q(R)$). Ist aber die Umwandlung so weit vorgerückt, daß der Rest nicht mehr ausreicht die Lösung an Dicalciumphosphat zu sättigen, so fällt der Wert für die Löslichkeit, und die Löslichkeit der alsbald allein vorhandenen Umwandlungsprodukte macht sich geltend. Die weitere Zersetzung geht unendlich viel langsamer vor sich und muß sich theoretisch einer gewissen Grenze nähern, da die Konzentrationen immer kleiner werden, je basischer der Bodenkörper wird.

Einen gewissen Einfluß auf die Zusammensetzung der entstehenden Zwischenprodukte scheint die Menge des anwesenden Wassers zu haben. Wie schon erwähnt, bekam man in den Versuchsreihen mit weniger Bodenkörper basischere Endprodukte, als in denen mit mehr, d. h. je größere Mengen Wasser jedesmal pro Millimol Bodenkörper angewandt wurden, desto weiter ging die Um-

Tabelle 1.

10 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 58.09$ Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 25.0° behandelt.

	V	Ca(C)	PO ₄ (C)	Ca(L)	(PO ₄)(L)	Ca(R)	PO ₄ (R)	$\frac{\text{PO}_4(\text{C})}{\text{Ca}(\text{C})}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca}(\text{R})}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca}(\text{R})}$ kor.
I	394	1.863	2.286	0.537	0.881	57.569	57.225	1.640	0.990	0.993
II	399	1.885	2.086	0.532	0.812	57.087	56.418	1.526	0.989	0.988
III	406	1.296	2.068	0.566	0.902	56.471	55.511	1.595	0.988	0.981
IV	428	1.317	1.997	0.564	0.855	55.907	54.656	1.516	0.978	0.975
V	432	1.377	2.237	0.581	0.965	55.826	53.691	1.662	0.970	0.967
VI	447	1.345	2.007	0.601	0.897	54.725	52.794	1.492	0.964	0.961
VII	425	1.484	2.216	0.609	0.941	54.116	51.858	1.546	0.958	0.954
VIII	419	1.446	2.277	0.606	0.955	53.510	50.898	1.575	0.951	0.946
IX	410	1.473	2.392	0.604	0.982	52.906	49.916	1.624	0.944	0.937
X	417	1.525	2.568	0.635	1.070	52.271	48.846	1.694	0.935	0.928
XI	427	1.557	2.589	0.663	1.102	51.608	47.744	1.669	0.925	0.917
XII	416	1.579	2.656	0.658	1.098	50.950	46.646	1.669	0.916	0.907
XIII	418	1.602	2.718	0.670	1.137	50.280	45.509	1.697	0.905	0.895
XIV	422	1.647	2.808	0.695	1.186	49.595	44.328	1.705	0.894	0.883
XV	414	1.667	2.797	0.690	1.158	48.905	43.165	1.678	0.882	0.871
XVI	412	1.651	2.930	0.680	1.207	48.225	41.950	1.774	0.870	0.857
XVII	414	1.658	2.887	0.687	1.196	47.588	40.762	1.741	0.857	0.843
XVIII	416	1.748	3.113	0.726	1.297	46.812	39.465	1.786	0.848	0.828
XIX	425	1.681	2.898	0.718	1.203	46.099	38.262	1.686	0.880	0.813
XX	453	1.686	2.869	0.763	1.298	45.886	36.964	1.702	0.815	0.797
XXI	446	1.700	2.891	0.758	1.259	44.578	35.675	1.700	0.800	0.781
XXII	470	1.728	2.927	0.812	1.876	43.768	34.299	1.694	0.782	0.763
XXIII	470	1.699	2.855	0.799	1.848	42.967	32.956	1.680	0.767	0.744

XXIV	465	0.951	1.886	0.442	0.622	42.524	82.884	1.405	0.760	0.787
XXV	468	0.602	0.725	0.282	0.339	42.242	81.985	1.205	0.756	0.782
XXVI	465	0.514	0.492	0.389	0.329	42.008	81.706	0.968	0.755	0.781
XXVII	511	0.455	0.367	0.282	0.187	41.771	81.519	0.807	0.755	0.780
XXVIII	472	0.447	0.278	0.311	0.189	41.560	81.390	0.686	0.755	0.780
XXIX	481	0.441	0.359	0.212	0.173	41.348	81.217	0.814	0.755	0.780
XXX	483	0.401	0.316	0.194	0.159	41.154	81.064	0.787	0.755	0.780
XXXI	496	0.361	0.262	0.179	0.130	40.975	80.984	0.736	0.755	0.780
XXXII	492	0.352	0.275	0.178	0.135	40.802	80.799	0.751	0.755	0.780
XXXIII	506	0.329	0.251	0.166	0.127	40.686	80.672	0.764	0.755	0.780
XXXIV	512	0.277	0.218	0.142	0.137	40.594	80.585	0.769	0.755	0.786
XXXV	527	0.252	0.196	0.138	0.108	40.361	80.432	0.778	0.752	0.788
XXXVI	509	0.255	0.150	0.130	0.076	40.231	80.356	0.589	0.754	0.788
XXXVII	499	0.224	0.178	0.112	0.089	40.119	80.267	0.705	0.755	0.789
XXXVIII	504	0.235	0.182	0.119	0.092	40.000	80.175	0.771	0.754	0.788
XXXIX	520	0.229	0.170	0.119	0.088	39.881	80.087	0.742	0.754	0.787
XL	520	0.222	0.170	0.115	0.088	39.766	29.999	0.765	0.758	0.787
XLI	522	0.232	0.182	0.121	0.095	39.645	29.904	0.781	0.754	0.787
XLII	524	0.200	0.160	0.104	0.084	39.541	29.820	0.798	0.754	0.787
XLIII	506	0.247	0.174	0.125	0.088	39.416	29.732	0.708	0.754	0.787
XLIV	529	0.275	0.184	0.148	0.097	39.270	29.685	0.668	0.754	0.787
XLV	519	0.300	0.196	0.156	0.101	39.114	29.594	0.652	0.754	0.787
XLVI	533	0.293	0.204	0.157	0.109	38.957	29.425	0.892	0.755	0.787
XLVII	522	0.284	0.200	0.151	0.104	38.806	29.321	0.705	0.755	0.787
XLVIII	521	0.274	0.198	0.143	0.103	38.663	29.216	0.728	0.756	0.787
XLIX	513	0.256	0.192	0.132	0.098	38.531	29.130	0.749	0.756	0.787
L	512	0.247	0.176	0.127	0.090	38.404	29.080	0.710	0.756	0.787
LI	510	0.240	0.180	0.122	0.092	38.282	28.988	0.747	0.756	0.787
LII	521	0.226	0.176	0.118	0.091	38.164	28.847	0.776	0.756	0.786
LIII	530	0.216	0.175	0.130	0.093	38.084	28.754	0.818	0.756	0.786

Tabelle 2.
8.61 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 50$ Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 25° behandelt.

	V	Ca(C)	$\text{PO}_4(\text{C})$	Ca(L)	$\text{PO}_4(\text{L})$	Ca(R)	$\text{PO}_4(\text{R})$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca(R)}}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca(R)}} \text{ korr.}$
I	524	1.285	2.004	0.645	1.049	49.355	48.951	0.992	0.990
II	544	1.189	1.843	0.647	1.001	48.709	47.950	0.984	0.981
III	511	0.960	1.354	0.490	0.692	48.214	47.258	0.980	0.975
IV	532	0.919	1.189	0.489	0.632	47.725	46.626	0.977	0.971
V	537	0.925	1.196	0.494	0.688	47.231	45.988	0.975	0.967
VI	556	1.034	1.429	0.575	0.795	46.656	45.193	0.968	0.960
VII	554	1.209	1.990	0.670	1.055	45.986	44.188	0.960	0.950
VIII	573	1.420	2.868	0.813	1.854	45.178	42.784	0.947	0.935
IX	559	1.486	2.521	0.830	1.409	44.348	41.975	0.933	0.918
X	745	1.563	2.668	0.868	1.482	43.475	39.893	0.918	0.899
XI	567	1.693	2.937	0.960	1.667	42.515	38.226	0.899	0.876
XII	570	1.685	2.801	0.982	1.597	41.588	36.629	0.881	0.856
XIII	589	1.709	2.991	1.007	1.768	40.576	34.868	0.859	0.830
XIV	544	1.727	2.668	0.989	1.451	39.687	33.415	0.843	0.810
XV	573	1.668	2.912	0.955	1.667	38.682	31.748	0.821	0.784
XVI	562	1.668	2.928	0.938	1.664	37.744	30.104	0.798	0.757
XVII	587	1.685	2.995	0.968	1.758	36.755	28.346	0.771	0.726
XXVIII	584	0.770	1.146	0.450	0.669	36.305	27.677	0.762	0.715
XIX	525	0.774	0.470	0.416	0.253	35.889	27.424	0.608	0.715
XX	550	0.818	0.298	0.175	0.164	35.714	27.260	0.937	0.714
XXI	564	0.810	0.277	0.170	0.151	35.544	27.109	0.891	0.713
XXII	546	0.266	0.238	0.145	0.128	35.399	26.981	0.878	0.712
XXIII	577	0.279	0.233	0.161	0.135	35.238	26.846	0.858	0.711
XXIV	548	0.227	0.210	0.124	0.115	35.114	26.731	0.926	0.710
XXV	551	0.202	0.172	0.108	0.095	35.006	26.686	0.852	0.709
XXVI	561	0.195	0.158	0.109	0.089	34.897	26.547	0.810	0.709
XXVII	556	0.200	0.160	0.111	0.089	34.786	26.468	0.799	0.709
XXVIII	586	0.184	0.147	0.099	0.079	34.687	26.379	0.800	0.709
XXIX	568	0.175	0.140	0.099	0.079	34.588	26.299	0.800	0.709
XXX	548	0.169	0.140	0.092	0.076	34.496	26.228	0.880	0.708
XXXI	571	0.189	0.166	0.108	0.078	34.368	26.145	0.780	0.706
XXXII	568	0.206	0.149	0.116	0.084	34.272	26.061	0.780	0.706
XXXIII	562	0.201	0.144	0.113	0.081	34.159	26.000	0.761	0.706

Tabelle 3.
6.88 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 40$ Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 25° behandelt.

	V	Ca(G)	PO ₄ (G)	Ca(L)	PO ₄ (L)	Ca(R)	PO ₄ (R)	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca}(\text{R})}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca}(\text{R})}$ kor.
I	548	1.23	2.00	0.669	1.09	39.331	88.910	0.992	0.988
II	585	1.048	1.508	0.561	0.807	88.770	88.108	0.988	0.980
III	518	0.925	1.214	0.475	0.923	88.295	87.480	0.979	0.975
IV	539	0.961	1.286	0.518	0.694	97.777	86.786	0.974	0.968
V	588	0.949	1.243	0.510	0.668	97.267	86.118	0.969	0.962
VI	556	1.077	1.612	0.601	0.399	96.666	85.319	0.960	0.953
VII	547	1.370	2.201	0.750	1.205	85.919	84.014	0.947	0.937
VIII	546	1.499	2.528	0.820	1.385	85.086	82.629	0.990	0.917
IX	551	1.482	2.503	0.816	1.379	84.280	81.250	0.912	0.897
X	567	1.525	2.596	0.864	1.472	93.416	29.778	0.891	0.878
XI	557	1.656	2.869	0.922	1.598	92.494	26.180	0.867	0.856
XII	542	1.575	2.700	0.853	1.460	81.641	26.720	0.844	0.820
XIII	543	1.691	2.955	0.918	1.604	80.723	25.116	0.897	0.789
XIV	548	1.708	2.851	0.937	1.564	29.786	23.552	0.791	0.758
XV	556	1.584	2.654	0.863	1.476	28.988	22.076	0.768	0.728
XVI	543	0.719	1.027	0.391	0.558	28.548	21.518	0.754	0.716
XVII	561	0.414	0.460	0.232	0.358	28.311	21.360	0.751	0.712
XVIII	557	0.351	0.298	0.195	0.166	28.116	21.084	0.750	0.710
XIX	543	0.808	0.291	0.164	0.158	27.947	20.936	0.749	0.709
XX	563	0.256	0.219	0.144	0.123	27.803	20.813	0.748	0.709
XXI	568	0.268	0.219	0.149	0.122	27.654	20.691	0.748	0.707
XXII	557	0.251	0.194	0.098	0.072	27.561	20.619	0.748	0.707
XXIII	554	0.265	0.215	0.147	0.113	27.414	20.506	0.746	0.706
XXIV	556	0.211	0.168	0.117	0.102	27.297	20.404	0.746	0.705
XXV	570	0.195	0.156	0.111	0.089	27.186	20.315	0.801	0.705
XXVI	569	0.185	0.145	0.105	0.083	27.081	20.232	0.785	0.704
XXVII	578	0.191	0.149	0.110	0.085	26.971	20.147	0.779	0.704
XXVIII	561	0.174	0.133	0.098	0.075	26.873	20.072	0.768	0.703
XXIX	567	0.168	0.126	0.095	0.071	26.778	20.001	0.747	0.703
XXX	553	0.189	0.136	0.104	0.076	26.674	19.925	0.748	0.703
XXXI	579	0.195	0.136	0.118	0.079	26.561	19.846	0.747	0.703
XXXII	570	0.205	0.144	0.117	0.082	26.444	19.764	0.747	0.702
XXXIII	551	0.197	0.154	0.108	0.085	26.336	19.679	0.747	0.702

Tabelle 4.
5 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 29.045$ Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 80.0° behandelt.

	V	Ca(C)	$\text{PO}_4(\text{C})$	Ca(L)	$\text{PO}_4(\text{L})$	Ca(R)	$\text{PO}_4(\text{R})$	$\frac{\text{PO}_4(\text{C})}{\text{Ca}(\text{C})}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca}(\text{R})}$
I	443	1.67	2.88	0.739	1.276	28.306	27.769	1.72	0.981
II	453	1.84	3.19	0.833	1.446	27.473	26.323	1.73	0.958
III	860	1.96	3.44	0.704	1.238	26.769	25.085	1.76	0.937
IV	434	1.92	3.39	0.831	1.470	25.938	23.615	1.77	0.910
V	470	1.92	3.37	0.801	1.585	25.037	22.030	1.76	0.880
VI	454	1.95	3.50	0.833	1.589	24.154	20.441	1.79	0.846
VII	456	1.94	3.52	0.832	1.604	23.272	18.337	1.82	0.810
VIII	447	1.06	3.02	0.473	1.350	22.799	17.487	2.85	0.767
IX	471	0.228	2.91	0.107	1.369	22.692	16.118	12.2	0.710
X	482	0.133	0.49	0.064	1.366	22.628	15.882	8.71	0.702
XI	479	0.074	0.284	0.035	1.136	22.593	15.746	8.84	0.697
XII	456	0.043	0.263	0.020	1.120	22.573	15.626	6.12	0.692
XIII	471	0.041	0.233	0.019	1.110	22.554	15.516	5.67	0.688
XIV	470	0.043	0.145	0.023	0.068	22.531	15.448	3.02	0.686
XV	412	0.061	0.011	0.025	0.004	22.506	15.444	0.18	0.686
XVI	480	0.102	0.010	0.049	0.005	22.457	15.439	0.09	0.687
XVII	467	0.148	0.074	0.069	0.035	22.388	15.404	0.50	0.688
XVIII	457	0.136	0.072	0.063	0.033	22.325	15.371	0.52	0.688
XIX	462	0.150	0.013	0.069	0.052	22.256	15.319	0.76	0.687
XX	483	0.173	0.155	0.064	0.075	22.172	15.244	0.90	0.687
XXI	456	0.157	0.150	0.072	0.068	22.100	15.176	0.94	0.687
XXII	488	0.168	0.128	0.032	0.062	22.018	15.114	0.76	0.686
XXIII	470	0.176	0.148	0.033	0.070	21.935	15.044	0.85	0.686
XXIV	471	0.479	0.598	0.328	0.232	21.709	14.762	1.25	0.680
XXV	488	0.194	0.180	0.094	0.087	21.615	14.675	0.93	0.679
XXVI	468	0.173	0.169	0.031	0.079	21.534	14.596	0.97	0.678
XXVII	488	0.226	0.190	0.081	0.077	21.424	14.519	0.70	0.678
XXVIII	482	0.209	0.189	0.101	0.091	21.328	14.438	0.90	0.677
XXIX	489	0.194	0.175	0.095	0.086	21.228	14.343	0.90	0.675
XXX	471	0.183	0.175	0.086	0.094	21.142	14.348	0.97	0.674
XXXI	464	0.178	0.199	0.083	0.066	21.059	14.180	0.83	0.673
XXXII	486	0.171	0.147	0.037	0.071	20.973	14.109	0.82	0.673

Tabelle 5.
1 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 5.809 Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 30.0° behandelt.

	V	Ca(C)	$\text{PO}_4(\text{C})$	Ca(L)	$\text{PO}_4(\text{L})$	Ca(R)	$\text{PO}_4(\text{R})$	$\frac{\text{PO}_4(\text{C})}{\text{Ca(C)}}$	$\frac{\text{PO}_4(\text{R})}{\text{Ca(R)}}$
I	508	1.098	1.680	0.558	0.891	5.256	4.988	1.48	0.949
II	498	1.580	2.775	0.788	1.880	4.468	8.608	1.78	0.808
III	502	0.801	0.840	0.421	0.421	4.167	8.187	1.40	0.765
IV	486	0.912	0.410	0.152	0.199	4.015	2.988	1.81	0.745
V	513	0.211	0.200	0.108	0.128	8.907	2.860	1.19	0.738
VI	496	0.198	0.198	0.098	0.098	8.809	2.762	1.00	0.726
VII	504	0.148	0.158	0.072	0.080	8.737	2.682	0.90	0.718
VIII	506	0.168	0.152	0.085	0.077	8.652	2.605	0.90	0.714
IX	514	0.204	0.172	0.105	0.088	8.547	2.517	0.84	0.710
X	519	0.166	0.142	0.086	0.074	8.461	2.443	0.86	0.706
XI	504	0.199	0.165	0.100	0.088	8.861	2.860	0.88	0.708
XII	508	0.214	0.182	0.108	0.901	2.258	2.269	0.85	0.698
XIII	507	0.161	0.162	0.082	0.082	8.171	2.187	0.99	0.690
XIV	505	0.141	0.126	0.071	0.084	8.100	2.128	0.90	0.686
XV	505	0.141	0.139	0.071	0.067	8.029	2.056	0.94	0.679
XVI	509	0.184	0.145	0.094	0.074	2.985	1.982	0.79	0.676
XVII	496	0.153	0.130	0.076	0.060	2.859	1.922	0.80	0.673
XVIII	518	0.178	0.135	0.080	0.070	2.769	1.852	0.78	0.669
XIX	518	0.127	0.114	0.066	0.059	2.708	1.798	0.90	0.664
XX	498	0.132	0.126	0.066	0.063	2.637	1.730	0.96	0.657
XXI	517	0.125	0.122	0.065	0.063	2.572	1.667	0.96	0.649
XXII	516	0.134	0.108	0.069	0.056	2.508	1.611	0.81	0.644
XXIII	518	0.159	0.130	0.082	0.067	2.421	1.544	0.81	0.639
XXIV	512	0.124	0.105	0.064	0.054	2.357	1.490	0.85	0.638
XXV	448	0.173	0.117	0.084	0.057	2.278	1.488	0.89	0.631
XXVI	465	0.177	0.135	0.082	0.068	2.191	1.370	0.77	0.626
XXVII	516	0.106	0.097	0.060	0.050	2.186	1.320	0.90	0.619
XXVIII	499	0.122	0.100	0.061	0.050	2.075	1.270	0.81	0.618
XXIX	515	0.099	0.075	0.050	0.039	2.025	1.231	0.98	0.609

Tabelle 6.

0.516 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 3.0 Millimole mit je 0.5 l Wasser bei 25° behandelt.

	V	Ca(C)	PO ₄ (C)	Ca(L)	PO ₄ (L)	Ca(R)	PO ₄ (R)	PO ₄ (C) Ca(C)	PO ₄ (R) Ca(R)
I	577	1.280	2.157	0.727	1.245	2.278	1.755	1.71	0.772
II	569	0.989	0.451	0.210	0.257	2.068	1.498	1.22	0.726
III	575	0.206	0.208	0.169	0.166	1.894	1.332	0.988	0.704
IV	581	0.155	0.188	0.090	0.077	1.804	1.255	0.860	0.696
V	571	0.177	0.142	0.101	0.081	1.708	1.174	0.801	0.689
VI	587	0.146	0.122	0.085	0.072	1.618	1.102	0.840	0.681
VII	569	0.157	0.122	0.089	0.069	1.529	1.038	0.780	0.676
VIII	587	0.187	0.126	0.110	0.074	1.419	0.959	0.671	0.675
IX	605	0.128	0.095	0.074	0.058	1.845	0.901	0.778	0.667
X	604	0.111	0.081	0.067	0.049	1.278	0.852	0.709	0.667
XI	597	0.106	0.061	0.063	0.036	1.215	0.816	0.578	0.671
XII	581	0.116	0.065	0.067	0.038	1.148	0.778	0.559	0.678
XIII	597	0.104	0.070	0.062	0.042	1.086	0.786	0.678	0.678
XIV	593	0.106	0.075	0.062	0.043	1.024	0.698	0.700	0.676
XV	602	0.089	0.061	0.054	0.037	0.970	0.656	0.686	0.676

wandlung bei derselben Gesamtmenge. Eine größere Menge Wasser zersetzt also nicht nur einen größeren Teil der Mengeneinheit des Bodenkörpers, sondern führt auch die Zersetzung weiter, d. h. begünstigt die Entstehung der basischen Produkte auf Kosten der sauren. Wären die Versuche so ausgeführt worden, daß die Lösung jedesmal, bevor sie durch neues Wasser ersetzt wurde, mit dem Bodenkörper in Gleichgewicht gekommen wäre, so daß die gebildeten Zwischenprodukte jedesmal Zeit gehabt hätten sich bis zum maximalen Betrag umzuwandeln, so hätte man wohl auch mit denselben Gesamtmengen Wasser die gleichen Endprodukte erhalten, unabhängig davon, ob kleinere oder größere Mengen Wasser auf einmal pro Mengeneinheit Bodenkörper angewandt wurden.

(S. Tabellen 1—6, S. 334—340.)

In den vorliegenden Versuchen ist die Umwandlung des Dicalciumphosphats bis zum Tricalciumphosphat durchgeführt worden. Ob diese Stufe die Grenze der Zersetzung darstellt, oder ob dieselbe noch weiter bis zu einer basischen Verbindung zu führen ist, so daß das Tricalciumphosphat auch nur als eine verhältnismäßig stabile Zwischenstufe zu betrachten ist, darüber ist zurzeit noch schwer zu entscheiden. Mehrere Umstände, im besonderen die zahlreichen in der Natur vorkommenden basischen Phosphorsäureverbindungen, sprechen für letztere Annahme.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor A. RINDELL meinen aufrichtigen Dank sowohl für die Anregung zur Arbeit, als auch für die ganze Zeit gewährten Rat und Beistand auszusprechen.

Helsingfors (Finnland), Agrikulturchemisches Laboratorium d. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1906.

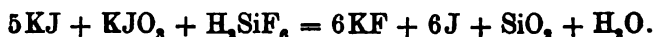
Die jodometrische Bestimmung von Fluor.

Von

ALBERT HILEMAN.¹

Die Reaktion, bei welcher Fluorkieselsäure aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat Jod frei macht, kann sowohl bei der Analyse von Fluoriden, wie bei der Bestimmung von Fluorkieselsäure verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese Reaktion normal verläuft.

Bei der Prüfung der Einwirkung von Fluorkieselsäure auf das Jodid-Jodatgemisch zeigte sich, daß in der Kälte zwar Jod freigemacht wird, jedoch eine vollständige Reaktion im Laufe mehrerer Stunden nicht erreichbar ist. Die freigemachte Jodmenge zeigt nämlich, daß eine andere Säure als Fluorkieselsäure als Ganzes wirksam ist. Es ergab sich jedoch, daß beim Kochen des Gemisches fast ein Äquivalent Jod für jedes Äquivalent Fluor, welches als Fluorkieselsäure oder Fluorwasserstoff vorhanden war, reagierte. Die Reaktion kann geschrieben werden:



Zu der in einem Kolben befindlichen Fluorkieselsäure wurde eine neutrale Lösung des Jodid-Jodatgemisches im Überschuß gegeben und der Kolben mit einem Glasstopfen geschlossen, der mit einem Rohr versehen war, welches eine Lösung von Kaliumjodid zum Auffangen des verflüchtigten Jodes enthielt. Die Lösung in der Flasche wurde zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit dem Inhalt des vorgelegten Rohres mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

¹ Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

In dem Teil A der Tabelle 1 sind die mit einer Lösung käuflicher Fluorkieselsäure erhaltenen Werte zusammengestellt, und zwar sind die Titrationen mit Natriumhydroxyd neben den jodometrischen Bestimmungen aufgeführt. In Teil B der Tabelle 1 sind die Werte ähnlicher Versuche mit Fluorkieselsäure mitgeteilt, welche durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf überschüssige Kieselsäure erhalten wurden.

Tabelle 1.

H_2SiF_6 in ccm	NaOH-Lösung in ccm	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ccm	Fluor gefunden in g
A			
	(1 ccm = 0.005137 g F)	(1 ccm = 0.002335 g F)	
25	10.82	—	0.0556
25	10.87	—	0.0559
25	10.83	—	0.0557
25	—	23.54	0.0549
25	—	23.52	0.0549
25	—	23.48	0.0548
25	—	23.50	0.0548
25	—	23.45	0.0548
25	—	22.48	0.0548
B			
		(1 ccm = 0.002441 g F)	
25	9.08	—	0.0466
25	9.05	—	0.0464
25	9.05	—	0.0464
25	—	18.78	0.0458
25	—	18.80	0.0459

Die Zahlen nach der jodometrischen Methode sind niedriger als die nach der alkalimetrischen Methode und zwar im Mittel um 0.0008 g. Hieraus würde sich ergeben, daß das freigemachte Jod nicht der vollständigen Hydrolyse von Fluorkieselsäure nach der theoretischen Gleichung entspräche.

In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt, welche durch Anwendung der jodometrischen Methode auf das aus Calciumfluorid nach dem früher mitgeteilten Verfahren erhaltene Siliciumfluorid gewonnen sind.¹

¹ Z. anorg. Chem. 51, 158.

Das Calciumfluorid behandelte ich in dem beschriebenen Apparat, wobei das Siliciumfluorid in Wasser absorbiert und die Lösung nach der Trennung vom benutzten Quecksilber in einem Scheidetrichter mit dem Jodid-Jodatgemisch versetzt und das freie Jod mit Natriumthiosulfat titriert wurde:

Tabelle 2.

CaF ₂ in g	(1 ccm = 0.002385) Na ₂ S ₂ O ₃	Theorie für Fluor	Gefunden Fluor	Fehler im Fluor
0.2500	51.35	0.1216	0.1199	0.0017
0.2300	46.75	0.1119	0.1091	0.0028
0.2300	47.15	0.1119	0.1100	0.0019
NaF				
0.2000	38.50	0.0903	0.0899	0.0014

Der mittlere Fehler von -0.0019 g ist beträchtlich größer als der der alkalimetrischen Methode mit 0.0008 g. Demnach scheint zwar die jodometrische Methode zur Bestimmung von Fluor in Fluoriden in besonderen Fällen einige Vorteile zu bieten, sie ist aber in bezug auf die Genauigkeit der alkalimetrischen Methode bei richtiger Ausführung, nicht gleichwertig.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1906.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Soeben erschien:

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

G. Tammann

in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.

Preis M. 9.—.

Ein Prospekt mit Inhaltsverzeichnis ist diesem Heft beigelegt.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF†-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM†-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Rudolf Ruer, Über die Legierungen des Palladiums mit Blei. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (7. November 1906.)	345
Ernst Jänecke, Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. Mit 13 Figuren im Text. (7. Dezember 1906.)	359
Thomas F. Rutter, Beiträge zur Kenntnis der Vanadinverbindungen. Mit 11 Figuren im Text. (18. Januar 1907.)	368
E. Rimbach und C. Neisert, Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen. (8. Januar 1907.)	397
E. Rimbach und F. Korten, Über einige Verbindungen des Iridiums. (8. Januar 1907.)	406
N. S. Kurnakow und G. J. Żukowsky, Merkuride des Cäsiums und Rubidiums. Mit 1 Figur im Text. (25. Dezember 1906.)	416
N. S. Kurnakow und N. A. Puschin, Die Legierungen des Bleies mit Thallium und Indium. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (25. Dezember 1906.)	430
Kurt Lewkonja, Über Blei-Thallium-Legierungen. XL. Mit 1 Figur im Text. (29. Januar 1907.)	452

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 52.

Dieses Heft ist ausgegeben am 22. Februar 1907.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 10. Februar 1907):

- J. Milbauer, Über das Tetramethylumplatincyand. (21. Januar 1907.)
D. L. Randall, Die Titration von Merkursalzen mittels Kaliumpermanganat. (2. Februar 1907.)
R. Marc, Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. IV u. V. (2. Februar 1907.)
Henry Basset jr., Beiträge zur Kenntnis der Calciumphosphate. I und II. (3. Februar 1907.)
E. Jänecke, Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. III. (5. Februar 1907.)
J. Olie, Über das grüne Chromchloriddecahydrat. I. (6. Februar 1907.)
M. Dukelski, Über Löslichkeiten von HgCl_2 in Lösungsmittelgemengen. (10. Februar 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über die Legierungen des Palladiums mit Blei.

Von

RUDOLF RUER.

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Eine Verbindung zwischen Palladium und Blei hat A. BAUER¹ dargestellt und ihre Zusammensetzung nach der Methode der „Rückstandsanalyse“ zu Pd_3Pb festgestellt. Er beschreibt die Verbindung als kristallinisches, stahlgraues, schwer schmelzbares Pulver vom spezifischen Gewichte 11.255. Als negativer Pol im Voltameter absorbiert sie keinen Wasserstoff. Ferner sei noch auf folgende Angaben über Palladium-Bleilegierungen hingewiesen. Nach FISCHER² findet die Vereinigung beider Metalle beim Zusammenschmelzen unter einer Feuererscheinung statt. Nach CHENEVIX³ macht das Blei das Palladium leicht flüssig. Eine Legierung dieser Metalle in unbekannten Verhältnissen war sehr hart und spröde, von feinkörnigem Bruch und hatte ein spezifisches Gewicht von 12.0. HEYCOCK und NEVILLE⁴ schloß aus der Schmelzpunktserniedrigung, die ein Zusatz von 0.32—1.8 Atomproz. Palladium dem Blei erteilt, daß das Palladium sich im Blei einatomig löst. Schließlich bestimmte MATTHIESSEN⁵ noch die elektrische Leitfähigkeit einer Legierung aus 90% Blei und 10% Palladium und fand, daß diese geringer ist, als sich unter der Annahme berechnet, daß die beiden Metalle die Elektrizität im Verhältnisse ihrer relativen Volumen leiten.

Die Ausführung der im folgenden mitgeteilten Versuche geschah bei Konzentrationen von über 40 bis 90% Palladium in derselben Weise, wie in meiner Mitteilung über Palladium-Kupferlegie-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 4 (1871), 451.

² Schweigger's Journ. 51, 192; Pogg. Ann. 71 (1827), 431.

³ Neues allgem. Journ. d. Chem. von A. F. Gehlen 1 (1803), 174.

⁴ Chem. News 62, 280; Proc. Chem. Soc. 6 (1890), 158; Journ. Chem. Soc. 61 (1892), 888.

⁵ Pogg. Ann. 110 (1860), 190.

runge¹ angegeben ist. Bei Konzentrationen bis zu 40% Palladium wurden die Versuche mit Gewichtsmengen von je 100 g ausgeführt. Als Schmelzgefäß diente ein Probierrohr aus Porzellan. Dieses befand sich in einem zylindrischen Sandbade, welches weiterhin in der in

Tabelle 1.

Gew.- % Pd	Atom- % Pd	1. Ausscheidg.		Eutektikum							
		Beginn in °	Interv. in °	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.	Temp. in °	Dauer in Sek.
0	0	327	Schmelzpunkt des reinen Bleis								
2.5	4.75	294		265	90						
5	9.28			265	220						
6	11.08	344		262	200						
7.5	13.61	381		263	170						
10	17.75	399		265	140						
12.5	21.72	430		263	120						
15	25.53	437		262	80						
17.5	29.18	452		258	40						
20	32.69	454	Smp. der Verbindung PdPb ₃ ; Kristallisationszeit 220 Sekunden								
22.5	36.06	450									
25	39.31							448	220		
27.5	42.42	492						449	140		
30	45.43	524				495	10	449	110		
32.5	48.33	533				495	15	449	80		
35	51.12	596				495	25	448	40		
37.5	53.82	695		596	15	495	20	444	20		
40	56.43	779		596	15	495	10				
42	58.44	820		596	5	495	5				
45	61.38	892								830	10
48	64.20	1005								830	15
50	66.01	1074								830	25
52	67.79	1137								830	20
55	70.37	1185								830	15
58	72.85	1213								830	5
60	74.45	1219	0 Smp. der Verbindung Pd ₃ Pb; Kristallisationszeit 80 Sek								
62.5	76.41	1215	10								
65	78.29	1198	0								
66	79.02			1197	80						
67	79.77	1223		1197	60						
70	81.93	1254		1192	40						
75	85.35	1321		1188	15						
80	88.60	1377	60								
90	94.59	1475	40								
100	100	1541	Smp. des reinen Palladiums								

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 223.

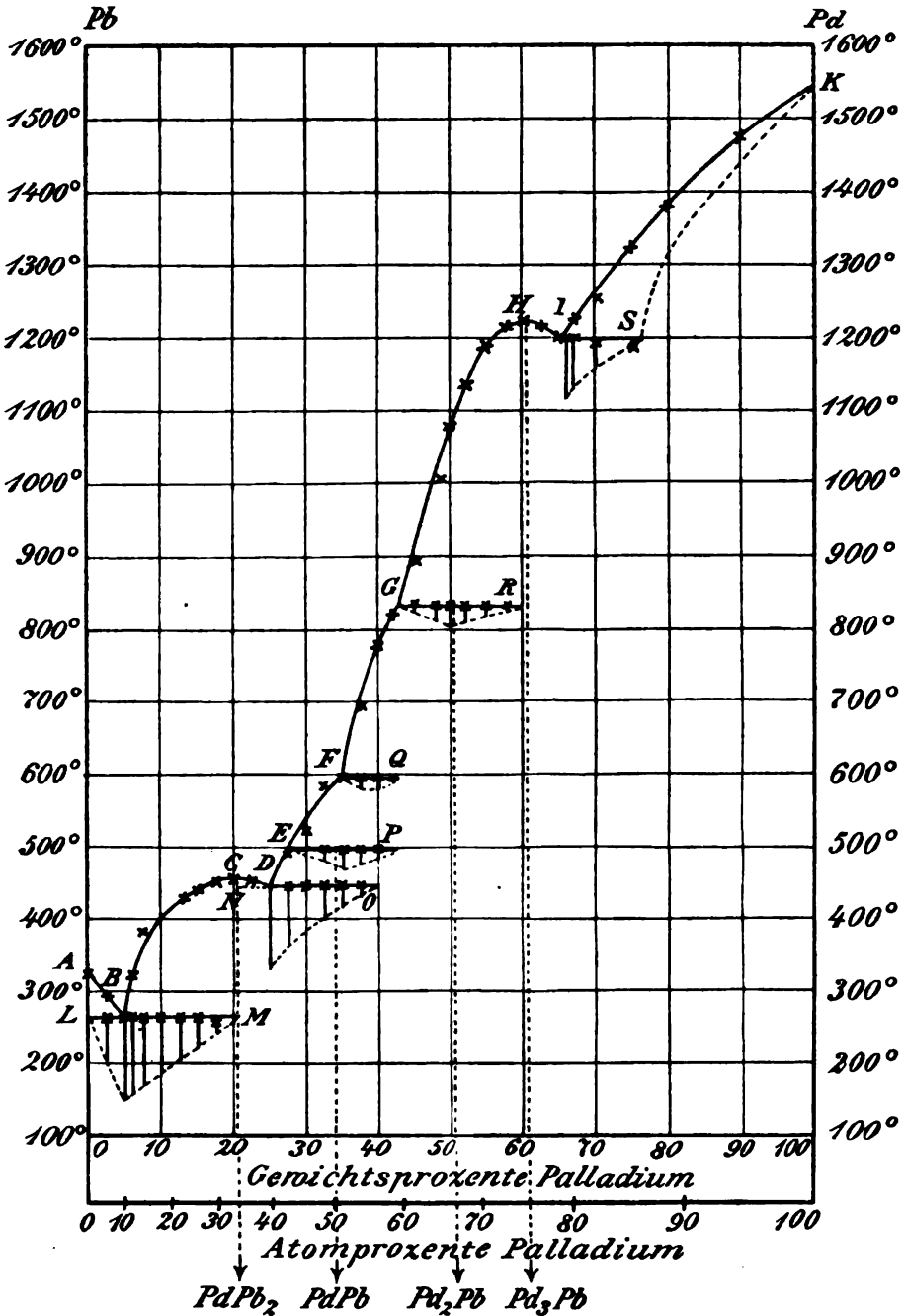


Fig. 1. Schmelzdiagramm der Palladium-Bleilegierungen.

meiner Mitteilung über Bleioxychloride¹ geschilderten Weise vor zu schneller Wärmeabgabe nach außen geschützt war. Die Erhitzung geschah mittels eines kräftigen Vierbrenners.

Betreffs der Reduktion der abgelesenen Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers verweise ich ebenfalls auf meine Mitteilung über Palladium-Kupferlegierungen.

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und im Schmelzdiagramm (Fig. 1) graphisch dargestellt. Die beobachteten Temperaturen sind durch Kreuze gekennzeichnet.

Der Schmelzpunkt des Bleis wurde zu 327° bestimmt in guter Übereinstimmung mit HOLBORN und DAY,² welche 326.9° angeben.

Die Schmelzkurve oder die Kurve, welche die Temperaturen des Beginnes der Ausscheidung einer Kristallart angibt, besteht aus den sieben Ästen: *AB*, *BCD*, *DE*, *EF*, *FG*, *GHI* und *IK*. In Übereinstimmung damit hat sich die Existenz von sieben verschiedenen Kristallarten ergeben, die sich auf je einem dieser Äste primär (in reinem Zustande oder als Mischkristalle) ausscheiden, d. h. außer den Kristallarten Blei und Palladium existieren noch 5 Verbindungen zwischen diesen Elementen. Von diesen sind jedoch nur 2, nämlich die Verbindungen PdPb_2 und Pd_3Pb unzersetzt schmelzbar, während die 3 anderen Verbindungen sich bei einer bestimmten Temperatur in eine Kristallart und eine Schmelze spalten.

1. Die Verbindung PdPb_2 .

Der Schmelzpunkt des Bleis wird durch Zusatz von Palladium längs der Kurve *AB* bis zum eutektischen Punkte *B* (265°), durch den die eutektische Linie *LBM* geht, erniedrigt. Der Punkt *B* liegt bei einer Konzentration von etwa 5% Palladium. (Die Angabe der Zusammensetzung der Legierungen erfolgt stets in Gewichtsprozenten.) Weiterer Zusatz von Palladium erhöht wieder den Schmelzpunkt längs *BC* und führt zu dem allerdings sehr wenig ausgeprägten Maximum beim Punkte *C*, der nur 5° höher liegt als der Endpunkt *D* des Kurvenastes *BCD*. In den Punkt *D* mündet die eutektische Linie *DO* ein. Folgende Gründe³ sprechen für die Existenz einer Verbindung von der Formel PdPb_2 :

1. Das Maximum *C* des Kurvenastes *BCD* liegt bei einer Konzentration von 20% Palladium. Eine Schmelze von dieser Kon-

¹ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 368.

² *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

³ Siehe TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 37, 303; 45, 24; 47, 289.

zentration erstarrt bei 454° wie eine einheitliche Substanz. Die Formel der Verbindung verlangt 20.49% Palladium. Die Übereinstimmung ist genügend.

2. Auf der eutektischen Geraden LBM sind Senkrechte aufgetragen, die der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation proportional sind. Dieselben nehmen vom Maximum dieser Zeitdauer im eutektischen Punkte B nach beiden Seiten hin innerhalb der Fehlergrenzen linear ab. Die Verbindung der Endpunkte der Senkrechten schneidet die eutektische Gerade auf der einen Seite bei der Konzentration 0% Pd, auf der anderen Seite bei der Konzentration 20.5% Pd, also genau bei der Konzentration, die der Verbindung $PdPb_2$ entspricht.

Das Aussehen der Schliffe der Reguli stand mit diesem Befunde vollkommen im Einklang.

Längs der Linie AB scheidet sich primär Blei aus, bis im Punkte B bei 265° der Rest der Schmelze zu einem Eutektikum aus Blei und der Verbindung $PdPb_2$ erstarrt. Dementsprechend zeigt ein Schliff mit einem Gehalte von 2.5% Palladium (Fig. 1, Tafel IX), welcher durch Liegen an der atmosphärischen Luft geätzt war, primär ausgeschiedene runde, graublau gefärbte Massen von Blei, welche von einem helleren Eutektikum umgeben waren. Das Eutektikum war im allgemeinen körnig, doch zeigte es an einzelnen Stellen deutlich lamellare Struktur.

Längs BC scheidet sich primär die Verbindung aus. Ein Schliff mit einem Gehalte von 10% Palladium (Fig. 2, Tafel IX), welcher ebenfalls durch Liegen an der atmosphärischen Luft geätzt war, zeigte dementsprechend primär ausgeschiedene helle, grobe, an den Enden zugespitzte Kristalle, die oft zwillingsartig nebeneinander angeordnet waren und reichliche Einschlüsse von Eutektikum aufwiesen. Das umgebende Eutektikum hob sich durch eine dunklere Farbe von den primär ausgeschiedenen Kristallen ab und ließ keine Verschiedenheit von dem im Schliffe mit 2.5% Palladium vorhandenen Eutektikum erkennen.

Ein Schliff mit einem Gehalte von 20% Palladium (Fig. 3, Tafel IX), dessen Zusammensetzung also sehr angenähert die der reinen Verbindung $PdPb_2$ ist, zeigte nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure (durch Liegenlassen an der Luft war keine deutliche Ätzung mehr zu erzielen) ein durchaus homogenes Aussehen. Auf der Fläche der Kristallpolygone war eine charakteristische Streifung zu erkennen.

Wenn nun auch die Resultate der thermischen Analyse mit der Struktur der Schliche im vollen Einklang standen, so könnte trotzdem der Nachweis der Formel der Verbindung als nicht vollkommen sicher betrachtet werden. Der Punkt *C* unterscheidet sich vom Punkte *D* durch eine Temperaturdifferenz von nur 5°. Temperaturdifferenzen von dieser Größenordnung können immerhin noch, falls der Beobachtung nicht ungewöhnliche Sorgfalt zugewandt wird, als innerhalb der Beobachtungsfehler liegend angenommen werden. Man könnte es für möglich halten, daß der Ast *BCD* kein Maximum hat, sondern daß er ohne ein solches sehr flach in den Punkt *D* einmündet. Die auf dem Aste *BCD* sich primär ausscheidende Kristallart würde dann einen höheren Gehalt an Palladium aufweisen, und zwar mindestens einen Gehalt von 25% Palladium, entsprechend dem Punkte *D*, in welchem Falle die Verbindung noch eben unzersetzt schmelzbar wäre. Wäre der Palladiumgehalt noch höher als 25%, so würde die Verbindung nicht mehr unzersetzt schmelzen, sondern sich bei 449°, der Temperatur der Horizontalen *DO*, in eine Schmelze und eine andere Kristallart spalten. Die Tatsache, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Geraden *LBM* bei der Konzentration 20.5% Palladium Null wird, würde fordern, daß unsere hypothetische Verbindung bis zu diesem Gehalte mit Blei auch im festen Zustande mischbar sei. Mit einer solchen Deutung der thermischen Untersuchung wäre natürlich auch die Struktur der bisher beschriebenen Schliche im Einklang.

Es erwies sich nicht als notwendig, durch mit größerer Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen der Punkte *C* und *D* der Schmelzkurve eine Entscheidung zu treffen, da das Aussehen eines Schliffes mit einem Gehalte von 22.5% Palladium gegen obigen Einwand entschied. Ein solcher Schliff (Fig. 4, Tafel IX) zeigte nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure primär ausgeschiedene helle Kristalle, welche dieselbe charakteristische Längsstreifung zeigten, wie sie bei dem Schliffe mit 20% Palladium beobachtet wurde, umgeben von einem dunkleren Eutektikum, dessen Struktur bei 300facher Vergrößerung sich als lamellar zu erkennen gab, indem dunkle und helle Streifen miteinander abwechselten. Wollte man eine bei *D* oder bei noch höherer Palladiumkonzentration liegende Verbindung annehmen, so müßte auch ein Schliff mit einem Gehalte von 22.5% Palladium eine homogene Struktur aufweisen, da nach obigen Ausführungen eine solche Verbindung bis zum Punkte *C* im festen Zu-

stande mit Blei mischbar wäre. Ferner zeigte ein Schliff mit 30% Palladium (Fig. 5, Tafel IX) nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure primär ausgeschiedene helle glänzende Kristalle ohne Streifung, umgeben von einem dunklen Eutektikum, welches im Aussehen vollkommen dem im Schliffe mit 22.5% Palladium auftretenden Eutektikum glich und daher mit diesem als identisch anzusehen ist.

Die eutektische Linie OD ist also über D hinaus bis zum Punkte N zu verlängern, und N liegt, der Abschätzung der Menge des Eutektikums bei dem Schliffe mit 22.5% Palladium nach zu urteilen, jedenfalls sehr nahe der dem Punkte C entsprechenden Konzentration, d. h. die Verbindung $PdPb$, zeigt auch mit der Verbindung $PdPb$ (siehe unten) im festen Zustande keine in Betracht kommende Mischbarkeit, ebenso wenig wie mit Blei. Es war natürlich wegen der geringen Temperaturdifferenz nicht gut möglich, die Fortsetzung der eutektischen Linie OD über D hinaus bis N auf thermischem Wege nachzuweisen. So kristallisierte eine Schmelze mit einem Gehalte von 22.5% Palladium bei 450° wie eine einheitliche Substanz. Um anzudeuten, daß die Verlängerung DN nicht thermisch nachgewiesen ist, ist sie gestrichelt gezeichnet.

Die 3 unter Zersetzung schmelzenden Verbindungen.

Zwischen den Konzentrationen 25 und 60% Palladium münden, abgesehen von der Horizontalen ODN , in die Schmelzkurve noch 3 eutektische Gerade ein. Sie deuten auf das Vorhandensein dreier Verbindungen, die nicht unzersetzt schmelzen, sondern sich bei der jeweiligen Temperatur dieser Horizontalen in eine Schmelze und eine neue Kristallart spalten. Zur Bestimmung der Zusammensetzung solcher Verbindungen hat man nach TAMMANN (l. c.) zunächst folgendes Kriterium. Die Verbindung liegt dort, wo die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ein Maximum aufweist. Geht die Reaktion vollständig vorsich, und ist weiterhin keine Mischbarkeit im festen Zustande vorhanden, so ergibt sich eine Kontrolle der Resultate dadurch, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der bei der nächst tieferen Temperatur liegenden Horizontalen in diesem Punkte Null wird. Das Diagramm zeigt, daß diese Kontrolle in unserem Falle versagt. In zwei Fällen, nämlich bei den Horizontalen DO und EP erstrecken sich die Linien über das Zeitmaximum der unmittelbar darüber liegenden Horizontalen hinaus. Die eutektische Horizontale FQ , auf der die Kristallisationszeiten in allen Fällen sehr gering sind

reicht dagegen nicht bis zum Zeitmaximum der darüber liegenden Horizontalen *GR*. Es läßt sich in diesem Falle wegen der Geringfügigkeit der Wärmetönung auf thermischem Wege nicht entscheiden, ob hier Mischbarkeit im festen Zustande vorliegt, oder ob, was wahrscheinlicher erscheint, die Wärmetönung wegen ihrer Geringfügigkeit sich der Beobachtung entzieht.

In den zwei Fällen, in denen die eutektischen Horizontalen zu weit reichen, hat man es bekanntlich mit Vorgängen zu tun, die verhindern, daß die Umsetzung der zuerst ausgeschiedenen Kristallart mit der Schmelze vollständig vor sich geht. Derartige Störungen treten im allgemeinen gleichzeitig mit Unterkühlungen auf. Auch in unserem Falle traten besonders auf den Geraden *FQ* und *EP*, und, wenn auch nicht in ganz so starker Weise, auch auf der Geraden *DO* Unterkühlungen in derartigem Umfange auf, daß es in den beiden ersten Fällen unmöglich war, auf den Abkühlungskurven Temperatur und Zeitdauer der eutektischen Kristallisation zu bestimmen. Es wurden daher für diesen Zweck die Erhitzungskurven verwendet. Auch auf den Schliffen der Reguli gaben sich diese Störungen als Umhüllungen zu erkennen. Das zeigt sich schon bei dem Schliffe mit 30% Palladium (Fig. 5, Tafel IX.) Das Innere der primär abgeschiedenen Kristalle zeigt Einschlüsse einer anderen Kristallart, die in einzelnen Fällen durch eine scharfe Grenzlinie von der äußeren Zone der Kristalle getrennt sind. Viel deutlicher treten diese Umhüllungen bei einem Schliffe mit einem Gehalte von 42% Palladium (Fig. 6, Tafel IX) hervor, der ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure geätzt wurde. Man erkennt hier deutlich, besonders im oberen Teile der Figur, 3 Strukturelemente, 1 dunkel geätztes Element in der Mitte, umgeben von einer hellen Zone und diese wieder umgeben von einem Eutektikum von grofskörniger Struktur.

Nach TAMMANN (l. c.) lassen sich diese Umhüllungen und die daraus resultierenden störenden thermischen Erscheinungen dadurch beseitigen, daß man die Reguli einige Zeit lang bei der Umsetzungstemperatur im breiartigen Zustande erhält. In Anbetracht der geringen Wärmetönung der Umsetzungen wurde auf die Anwendung dieses Mittels verzichtet. Es bleibt hiernach als einziger Anhalt für die Zusammensetzung der Verbindungen die Ermittlung des Maximums der eutektischen Haltezeiten übrig, da dessen Lage erfahrungsgemäß durch unvollständigen Verlauf der Reaktion nur wenig beeinflusst wird. Auf der Horizontalen *EP* (495°) findet sich ein schwach ausgeprägtes

Maximum bei einer Konzentration von ca. 35% Palladium. Die einfachste Formel, die dieser Konzentration nahezu entspricht, ist PdPb , welche 33.98% Palladium verlangt. Es dürfte dieses daher die wahrscheinlichste Formel unserer Verbindung sein. Auf der Geraden FQ (596°) findet sich die längste Kristallisationszeit (15 Sekunden) bei den Konzentrationen 37.5 und 40% Palladium. Die Zusammensetzung der Verbindung wird also etwa zwischen diesen beiden Grenzen anzunehmen sein. Die Formel Pd_4Pb_3 erfordert 40.7% Palladium, die Formel Pd_7Pb_6 37.52% Palladium, während der Formel Pd_6Pb_5 38.18% Palladium und Pd_5Pb_4 39.15% Palladium entspricht. Einer von diesen Formeln wird unsere Verbindung wahrscheinlich entsprechen, doch ist es nicht möglich, zu entscheiden, welcher von ihnen.

Auf der eutektischen Horizontalen GR (830°) findet sich ein ebenfalls schwach ausgeprägtes Maximum bei einer Konzentration von 50% Palladium. Die Formel Pd_3Pb verlangt 50.73% Palladium, so daß wir diese Formel als wahrscheinlichste für unsere Verbindung ansehen müssen.

Die Verbindung PdPb schmilzt also bei 495° und zersetzt sich dabei in eine Schmelze mit einem Gehalte von etwa 28% Palladium und die Verbindung mit einem Gehalte zwischen 37.5 und 40.7% Palladium. Diese Verbindung schmilzt bei 596° und zersetzt sich dabei in eine Schmelze mit einem Gehalte von etwa 35% Palladium (sehr nahe entsprechend der Zusammensetzung PdPb) und eine Verbindung von der wahrscheinlichen Formel Pd_3Pb . Diese letztere Verbindung wiederum schmilzt bei 830° und zersetzt sich dabei in eine Schmelze von einem Gehalte von etwa 43% Palladium und eine neue Kristallart, der, wie wir weiter unten zeigen werden, die Formel Pd_3Pb zukommt.

Die Struktur der Schliche der Reguli stimmt mit dem Befunde der thermischen Analyse überein. Auf dem schon oben erwähnten Schliche mit 30% Palladium (Fig. 5, Tafel IX) sieht man den nicht vollständig umgesetzten Rest der Verbindung mit einem Gehalte zwischen 37.5 und 40.7% Palladium, umgeben von der Verbindung PdPb , die sich bei 495° aus ihr und der Schmelze gebildet hat, und diese wieder umgeben von einem dunklen Eutektikum, bestehend aus der Verbindung PdPb und PdPb_3 . Der Schliff mit 42% Palladium (Fig. 6, Tafel IX) läßt, wie erwähnt, ebenfalls 3 Strukturelemente erkennen. Nach der Aussage des Diagramms hat das in der Mitte befindliche zuerst ausgeschiedene, dunkel geätzte Element die Zusammensetzung Pd_3Pb . Bei 596° hat sich dieses teilweise

mit der Schmelze zu der Verbindung mit einem zwischen 37.5 und 40.7 % liegenden Palladiumgehalte umgesetzt. Die so gebildete Kristallart umgibt die zuerst ausgeschiedenen Kristalle als helle Zone. Diese ist wieder umgeben von einem Eutektikum, bestehend aus dieser Verbindung und der Verbindung PdPb .

Ein Schliff mit einem Gehalte von 52% Palladium (Fig. 7, Tafel X), der ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure geätzt war, liefs nur 2 Strukturelemente erkennen, zunächst primär ausgeschiedene, bei der Ätzung hell gebliebene rund begrenzte Massen, deren Zusammensetzung der Formel Pd_3Pb entsprechen mufs (siehe unten), die von einem dunkleren Eutektikum von undeutlicher, sehr feinkörniger Struktur umgeben sind.

Werden die Schliffe mit konzentrierter Salpetersäure geätzt, so erhält man bei Konzentrationen von 42—60% Palladium eigentümliche teils sternförmig, teils farnkrautartig aussehende Ätzfiguren. Dieselben befinden sich hauptsächlich in dem sekundären Elemente, doch, wenn auch nicht in so grofser Anzahl, auch im Primären. Fig. 8 zeigt einen solchen mit konzentrierter Salpetersäure geätzten Schliff von 60% Palladium, dessen Zusammensetzung sehr nahe der Verbindung Pd_3Pb entspricht (siehe unten).

Die Verbindung Pd_3Pb .

Die Gründe zur Annahme einer Verbindung von der Formel Pd_3Pb sind folgende:

1. Auf dem Aste der Schmelzkurve GHI findet sich bei H , entsprechend 60% Palladium, ein Maximum. Eine Schmelze dieser Konzentration erstarrte bei 1219° wie ein einheitlicher Körper. Die Formel Pd_3Pb verlangt 60.70% Palladium. Die Übereinstimmung ist genügend.

2. Eine Verbindungslinie der Endpunkte der den eutektischen Zeiten proportionalen Senkrechten auf der eutektischen Geraden GR schneidet diese ebenfalls bei einem Gehalte von 60% Palladium.

Zwischen H (60% Palladium) und I (66% Palladium) befindet sich ein Gebiet von Mischkristallen. Eine Schmelze mit einem Gehalte von 62.5% Palladium liefs bei der Kristallisation ein deutliches Kristallisationsintervall von etwa 10° erkennen. Bei einem Gehalte von 65% Palladium kristallisierte die Schmelze wie ein einheitlicher Körper, bei einer etwa 1% über der eutektischen Horizontalen IS liegenden Temperatur. Der zwischen

H und *S* liegende Teil des Diagrammes ist in Fig. 2 in vergrößertem Maßstabe dargestellt. Die Frage, ob die eutektische Horizontale *IS* ein kurzes Stück über *I* hinaus zu verlängern ist, läßt sich auf thermischem Wege nicht entscheiden, man wird es aber für wahrscheinlich halten, daß es der Fall ist, daß also die Verbindung Pd_3Pb mit Palladium beschränkte Mischbarkeit zeigt. Zur Annahme einer Verbindung von der dem Punkte *I* (66% Palladium) entsprechenden Zusammensetzung liegt jedenfalls kein zwingender Grund vor. Bei noch höheren Palladiumkonzentrationen steigt die Schmelz-

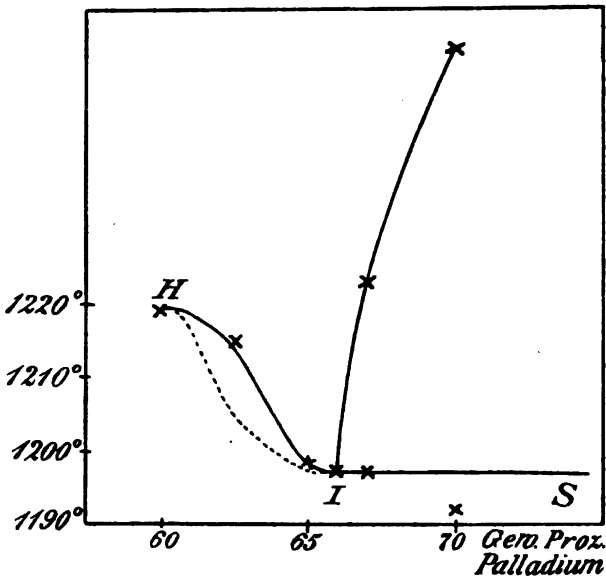


Fig. 2.

kurve bis zum Schmelzpunkte des Palladiums kontinuierlich an. Bei den Konzentrationen von 67—75% Palladium finden sich auf den Abkühlungskurven neben den die beginnende Ausscheidung einer Kristallart anzeigenden Knicken auch noch Haltepunkte bei 1197° oder einer nur wenig tiefer liegenden Temperatur. Die Abkühlungskurven der Schmelzen von den Konzentrationen 80 und 90% Palladium zeigten dagegen keine Haltepunkte mehr, sondern deutliche Kristallisationsintervalle, in denen die kristallisierte Menge sehr nahe proportional der Temperaturabnahme wuchs. Wir befinden uns hier also in dem Gebiete vollständiger Mischbarkeit zwischen Palladium und der Verbindung Pd_3Pb . Die Verbindungslinie der Endpunkte

der den Kristallisationszeiten proportionalen Senkrechten auf der eutektischen Horizontalen schneidet diese bei einem Palladiumgehalte von etwa 77%. Bis zu dieser Konzentration reicht daher die Mischungslücke, die die beiden Kristallarten miteinander bilden.

Die Struktur der Schliffe stand mit den Ergebnissen der thermischen Untersuchung vollkommen im Einklang. Ein Schliff mit einem Gehalte von 60% Palladium (sehr nahe entsprechend der Verbindung Pd_3Pb), der nach dem Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure die schon erwähnten eigentümlichen Ätzfiguren aufwies (Fig. 8, Tafel X), zeigte nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure (Fig. 9, Tafel X) ein fast vollkommen homogenes Aussehen. Man erkennt deutlich die großen von dunklen Rändern umgebenen Kristallpolygone. Desgleichen zeigte ein Schliff mit einem Gehalte von 65% Palladium (Fig. 10, Tafel X) nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure ein vollkommen homogenes Aussehen, die ganze Fläche ist mit zahlreichen Ätznäpfchen bedeckt. Ein Schliff mit einem Gehalte von 75% Palladium (Fig. 11, Tafel X), der noch in das Gebiet der oben erwähnten Mischungslücke fällt, liefs nach dem Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure (verdünnte Salpetersäure greift ihn nur schwer mehr an) 2 Strukturelemente erkennen. Es fanden sich primär ausgeschiedene, helle, glänzende Kristalle, umgeben von einem Eutektikum, dessen Struktur auch bei sehr starker Vergrößerung (600fach) kaum zu erkennen war. Doch schien es an einzelnen Stellen eine feinkörnige, an anderen Stellen eine lamellare Struktur aufzuweisen. Ein Schliff mit einem Gehalte von 90% Palladium (Fig. 12, Tafel X), also von einer in das Gebiet vollständiger Mischbarkeit beider Kristallarten fallenden Konzentration zeigte eine fast völlig homogene Struktur. Nur an wenigen Stellen waren die Kristallpolygone am Rande etwas stärker angegriffen, wie im Innern, was darauf zurückzuführen ist, dafs die Abkühlungsgeschwindigkeit zu groß und daher den zuerst ausgeschiedenen palladiumreicheren Kristallen nicht Zeit gelassen war, ihre Konzentration mit der sie umgebenden Schmelze auszugleichen.

Die Härte des Bleis, die ca. 1.5 nach der Mohsschen Härteskala beträgt, wird durch Palladiumzusatz erhöht, so dafs ein Regulus mit 10% Palladium etwa die Härte 2.5, und solche mit 20—30% Palladium etwa die Härte 3 aufweisen. Bei einem Gehalte zwischen 42 und 60% Palladium hatten die Reguli etwa die Härte 4. Das Maximum der Härte wurde bei einem Regulus mit einem Gehalte von 65% Palladium beobachtet, sie betrug etwa 5. Bei noch höherem Palladiumgehalte

nahm die Härte wieder ab, sie betrug bei einem Regulus mit 75% Palladium ca. 4.5, mit 90% Palladium ca. 3.5. Reines Palladium zeigte etwa die Härte 3.

Die Reguli mit einem Gehalte von 17.5—60% Palladium waren außerordentlich spröde und ließen sich im Schraubstock leicht zerdrücken, während das bei einem Regulus mit einem Gehalte von 65% schon recht schwierig war. Ein Regulus von dieser Zusammensetzung verbindet also mit dem Maximum der Härte schon eine recht beträchtliche Zähigkeit. Bei den Reguli mit 75% Palladium und darüber, und 10% Palladium und darunter war ein Zerdrücken im Schraubstock nicht mehr möglich.

Zusammenfassung.

Es wurde das Schmelzdiagramm Palladium-Blei aufgenommen, und daraus auf das Entstehen von 5 Verbindungen beim Zusammenschmelzen von Palladium und Blei geschlossen. Von diesen sind nur 2 ohne Zersetzung schmelzbar. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln PdPb_2 (Schmelzpunkt 454°) und Pd_2Pb (Schmelzpunkt 1219°). Die übrigen Verbindungen schmelzen nicht unzersetzt, sondern spalten sich bei den respektiven Temperaturen 495° , 596° , 830° in eine Schmelze und eine andere Kristallart. Ihre Zusammensetzung konnte nicht mit derselben Sicherheit bestimmt werden, wie die der unzersetzt schmelzenden Verbindungen. Die bei 495° unter Zersetzung schmelzende Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel PdPb , die bei 830° unter Zersetzung schmelzende Verbindung der Formel Pd_2Pb . Die Zusammensetzung der bei 596° unter Zersetzung schmelzenden Verbindung liegt wahrscheinlich zwischen 37.5 und 40.7% Palladium.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1906.

Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen (II).

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 13 Figuren im Text.

In einer früheren Abhandlung¹ ist auseinander gesetzt, wie man unter Umrechnung der van't Hoff'schen Zahlen statt der bisher üblichen räumlichen Darstellung eine andere gewinnen kann. Die Methode beruht darauf, daß man an Stelle der sonst üblichen Formeln, welche die Sättigung angeben, bezogen auf 1000 H₂O, andere Formeln setzt, indem man den Wassergehalt zu einer variablen GröÙe macht und für die an Kochsalz gesättigten Lösungen sich auf Formeln bezieht, die derart konstruiert sind, daß die Molekülsumme K₂ + Mg + SO₄ gleich 100 ist. Werden die gefundenen Zahlen auf die Formel 100 *m* H₂O *a* Mg *b* K₂ (100 - *a* - *b*) SO₄ *c* Na₂ *d* Ca *e* Cl₂ umgerechnet, so ergeben sich die Zahlen der Tabellen 5 und 6, Seite 146 und 147. Wie Seite 145 auseinander gesetzt, läßt sich alsdann für jede der Temperaturen 25° und 83° ein räumliches Bild konstruieren, wenn der Wassergehalt *m* oder eine Zahl *n*

$= \frac{100\ m}{m + 100}$ als räumliche Ordinate zu einem ebenen Dreieck oder Rechteck aufgetragen wird. Der Gehalt an den Salzen wird durch dieses ebene Dreieck wiedergegeben (vgl. S. 145), welches sich in ein Rechteck auflösen läßt, wenn der Gehalt an Mg und K₂ nach den Formeln

$A = \frac{a \times 100}{a + b}$ $B = \frac{b \times 100}{a + b}$ umgerechnet wird. Die so erhaltenen Werte für *A* und *B* sind in den Tabellen in den beiden letzten Spalten angegeben. Für die bei 25° gesättigten Lösungen erhält man auf die

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 144.

Weise die Figg. 10, 11, 12 und 14. Ihrem Inhalte nach sind dieselben in Übereinstimmung mit den Darstellungen VAN'T HOFFS. Die Auflösung des Dreiecks $K_2 - Mg - SO_4$ (S. 145) in ein Rechteck in der angegebenen Art könnte man als die natürliche ansehen, da die beiden positiven Ionen gleichartig behandelt sind.

In folgendem soll eine andere Darstellung gegeben werden, welche auch äußerlich noch den Zusammenhang meiner Darstellungsform mit der VAN'T HOFFS deutlich zum Ausdruck bringt. Die Darstellungsform ist dadurch gegenüber der in Bd. 51, S. 144 usw. gegebenen Darstellungsform ausgezeichnet, daß die dort vorhandenen kleinen Felder hier erheblich größer werden, so daß die Darstellung wesentlich an Deutlichkeit gewinnt.

Um zu der gewünschten Darstellungsform zu gelangen, bezieht man sich auf dieselbe oben angegebene Formel, welche die Molekülsumme $K_2 - Mg - SO_4$ zu 100 macht. Anstatt nun aber das Dreieck mit diesen Ionen als Eckpunkt in der S. 145 angegebenen Art in ein Viereck zu verwandeln, geschieht dieses jetzt dadurch, daß der Magnesiumgehalt ungeändert und der Gehalt an K_2 und SO_4 in der Art umgerechnet wird, daß die Summe K_2 und SO_4 stets gleich 100 wird. Die Größe a bleibt also für die Darstellung in Form eines Rechtecks die gleiche, wie in den Formeln angegeben, und stellt die Höhe in dem Rechteck mit $SO_4 - K_2$ als Grund-

linie dar. An Stelle von b in dem Dreieck tritt jetzt $B_1 = b \frac{100}{b + c_1}$ (vgl. Fig. 9, S. 145). Setzt man noch an Stelle von c_1 seinen Wert $100 - a - b$, so ist $B_1 = b \frac{100}{100 - a}$. Diese Zahl tritt, um zu der ge-

wünschten Darstellungsform zu gelangen, in den Tabellen an Stelle der Zahlen in den beiden letzten Spalten S. 146/147; sonst bleiben die Tabellen für die gewünschte Darstellungsform genau die gleichen. Natürlich erfährt jetzt auch die Lage der Salze in der Figur (Tabelle 7, S. 150) eine Änderung, indem an Stelle der beiden letzten Spalten dieser Tabelle die Werte für B_1 zu setzen sind. Naturgemäß erfahren die Punkte auf den Grenzlinien der Rechtecke keine Veränderung. Die Größen für B_1 , welche für die Konstruktion zu berücksichtigen sind, sind in folgender Tabelle (S. 360) angegeben.

Das Resultat sei in den folgenden Figuren dargestellt. Fig. 1 gibt die Sättigungsfelder der bei 25° vorkommenden Salze. In Fig. 2 sind die Kristallisationsbahnen in diese Felder eingetragen als Gerade, welche direkt oder in ihrer Verlängerung durch die

Werte für $B = b \frac{100}{100 - a}$.

Tab. 5a

25°

M	50
N	50
P	39.5
Q	54
R	11
S	26.5
T	36.5
U	33.5
V	28.5
W	27
X	22
Y	16.5
Z	10

Tab. 5a

25°

M.W.	22.5
b	19
f	19
g	27.5
i	44.5
j	26.5
k	91.5 ¹
n	40 ¹

Tab. 6a

83°

P	77
Q	71
R	74.5
S	63.5
V	60.5
W	55.5
Y	42.5
Z	60
i'	99
g'	86 ²
k'	87.5 ³
G'	64.5
F'	87.5

Tab. 7a

Schönit	33.5
Leonit	27
Kainit	33.5
Langbeinit	25

Sättigungsfelder bei 25°.

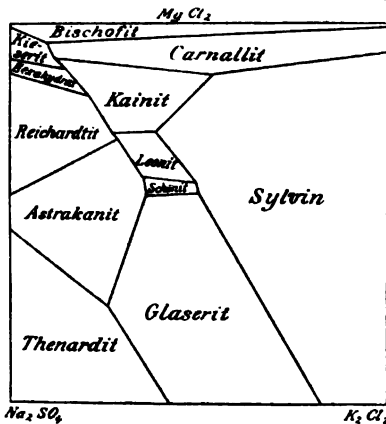


Fig. 1.

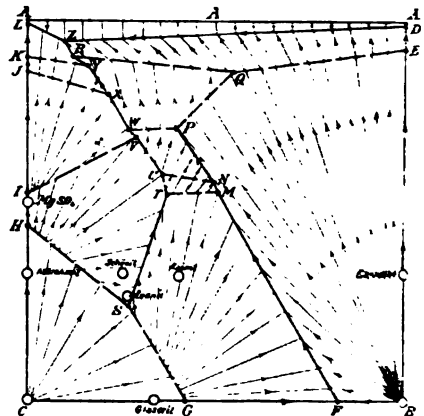


Fig. 2.

Punkte laufen, die in dem quadratischen Diagramm den Salzen entsprechen (vgl. Tabelle 7 und 7a). In Fig. 2 sind die Sättigungsverhältnisse bei Berücksichtigung der Kalksalze in den Lösungen gesättigt an K_2 -Mg-Salzen eingetragen. Die Felder, welche sich auf den Krugit, Polyhalit und das Kaliumpentasentacalciumsulfat beziehen, sind, wie bekannt, nur ihrer ungefähren Lage nach richtig.

¹ Nicht nach Tab. 5, S. 146 umgerechnet, sondern aus den Dampfdrücken neu interpoliert. (Vergl. van't Hoff, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 258). — ² In Fig. 9 in das Glaseritfeld verschoben. — ³ In Fig. 9 ist k in das Kieseritfeld verschoben.

Fig. 4 zeigt die Darstellung, welche von VAN'T HOFF gegeben ist. Man erkennt, daß die Figg. 3 und 4 genau dasselbe darstellen, wobei jedoch Fig. 3 jetzt eine quantitative Darstellung ist.

Sättigungsbild bei 25° unter Berücksichtigung d. Kalksalze in d. gesätt. Lösngn.

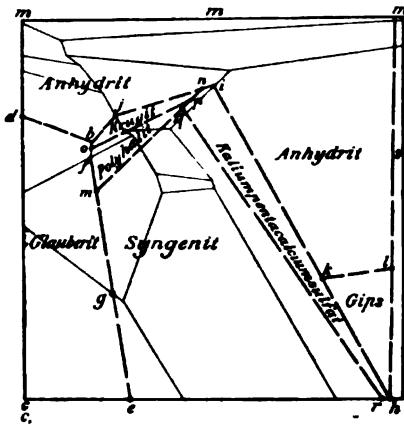


Fig. 3.

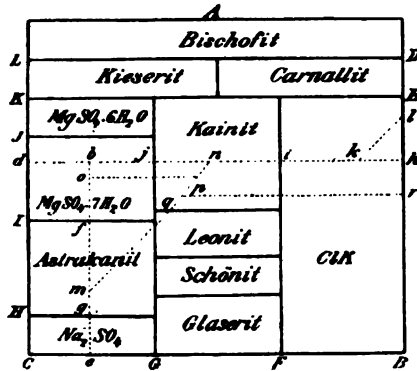


Fig. 4.

In Fig. 5 sind die Kalksalze, welche in den verdünnten Lösungen auftreten, in die Darstellung hineingezogen. Bei allen Lösungen, welche die Kalium- und Magnesiumsalze in irgendwelcher Mischung enthalten, ist bei genügend Verdünnung, also bei genügend hohem Wassergehalt, der sich in entsprechender Höhe oberhalb des Quadrates in

Die Kalksalze in den verdünnten Lösungen bei 25°.

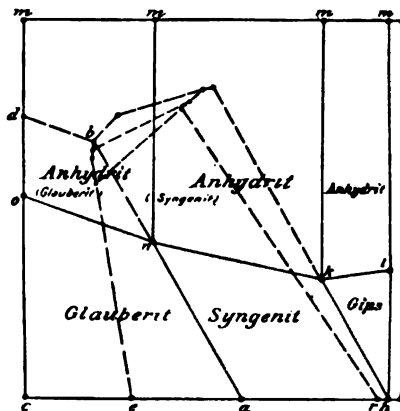


Fig. 5.

der Figur befindet, die erste Ausscheidung, der Gips. Nimmt der Gehalt an den K_2 — Mg -Salzen zu, d. h. wird der Wassergehalt geringer, so ändert sich bis auf die Lösungen, welche durch das Dreieck $k l h$ dargestellt werden, die Form, in welcher das Calcium

Sättigungsbild bei 25° in Parallelprojektion.

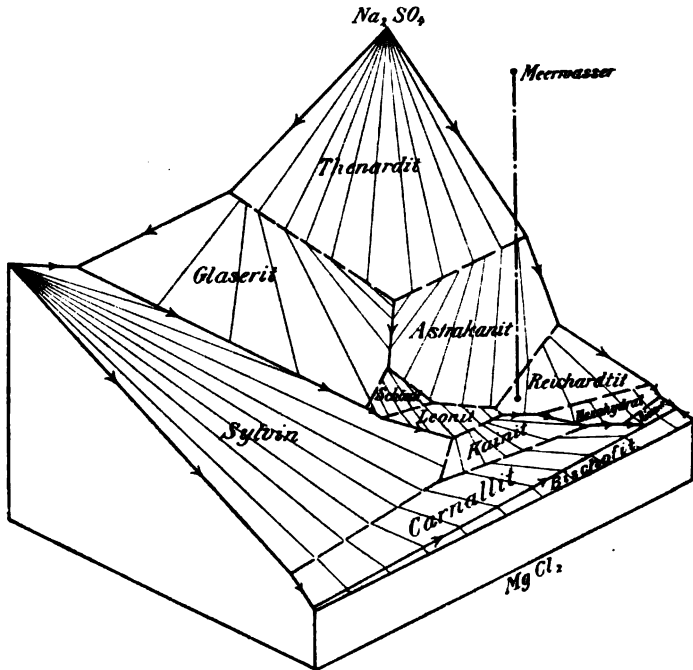
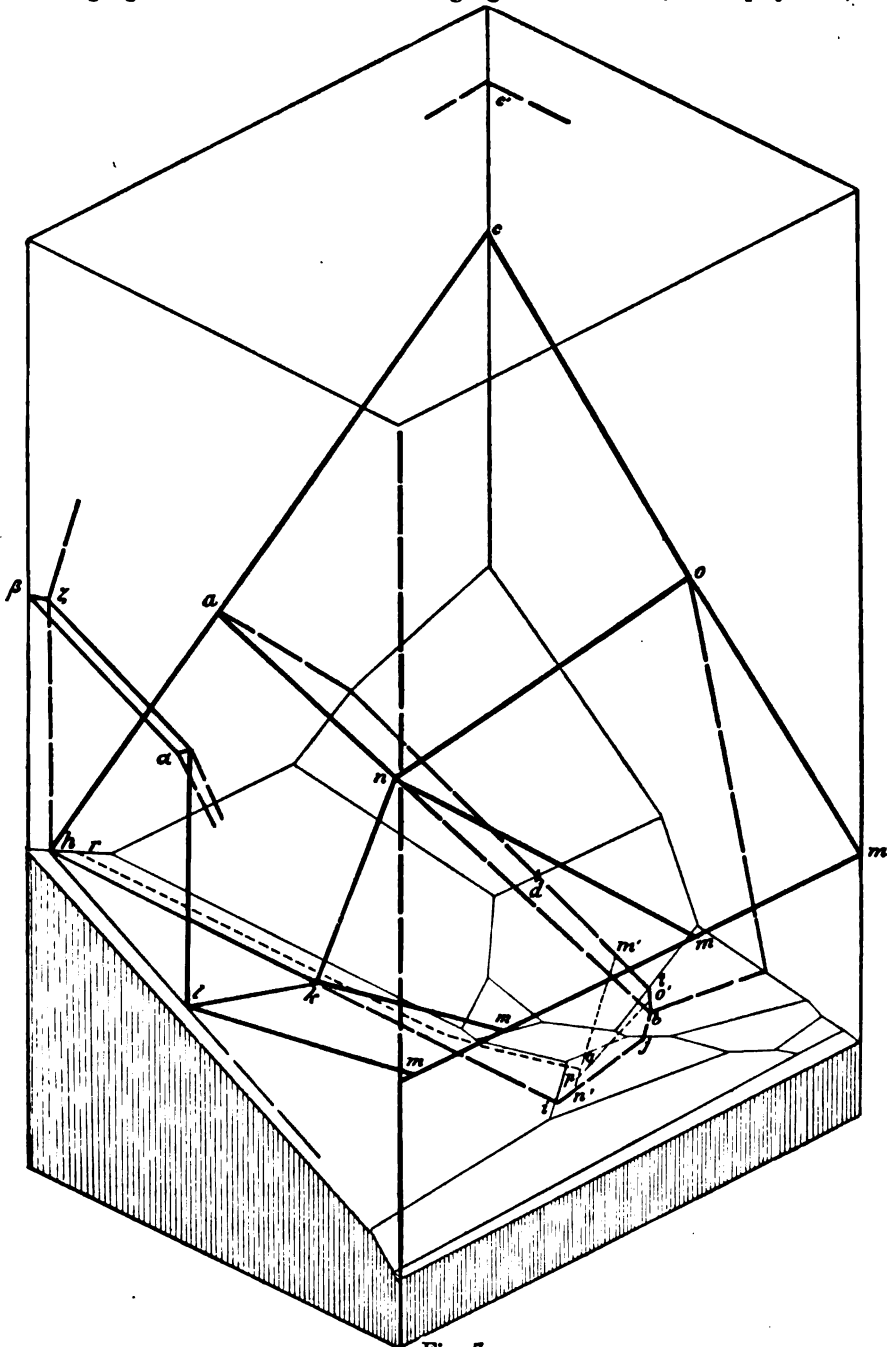


Fig. 6.

zur Ausscheidung gelangt. Nur in diesem Dreiecke kommt in den (an Chlorkalium) gesättigten Lösungen das Calcium ebenfalls, wie in den verdünnten Lösungen, als Gips zur Ausscheidung. In den anderen Lösungen, welche in dem übrigen Teile des Quadrates (Fig. 5) liegen, kommt bei Konzentrationszunahme, also Wasserabnahme, oberhalb der Linie $onkl$ das Calcium als Anhydrit zur Ausscheidung. In dem Viereck $c a n o$ als Glauberit und in dem Viereck $a h k n$ als Syngenit. Bei weiter zunehmender Konzentration ändert sich die Ausscheidungsform des Calciums, indem Glauberit und Syngenit ihre Felder auf Kosten des Anhydrits vergrößern, da gleichzeitig auch das Syngenitfeld auf Kosten des Glauberits größer wird. Ist Sättigung an K_2 — Mg -Salzen vorhanden, so ist die Ausscheidungs-

Sättigungsbild bei 25° bei Berücksichtigung der Kalksalze (Parallelprojektion).



25*

form der Kalksalze durch die vorhergehende Fig. 2 dargestellt. Auf die Ausscheidung des Calciums als Chlorid, welche in den SO_4 -armen Lösungen und in den Lösungen, welche sehr viel Wasser auf die K_2 -Mg Salze enthalten, möglich ist, ist in den vorhergehenden Figuren

Ergänzung zu Fig. 7, Die Ausscheidungsgebiete der Chlorverbindungen von K_2 -Mg-Ca bei Sättigung an Kalksalzen.

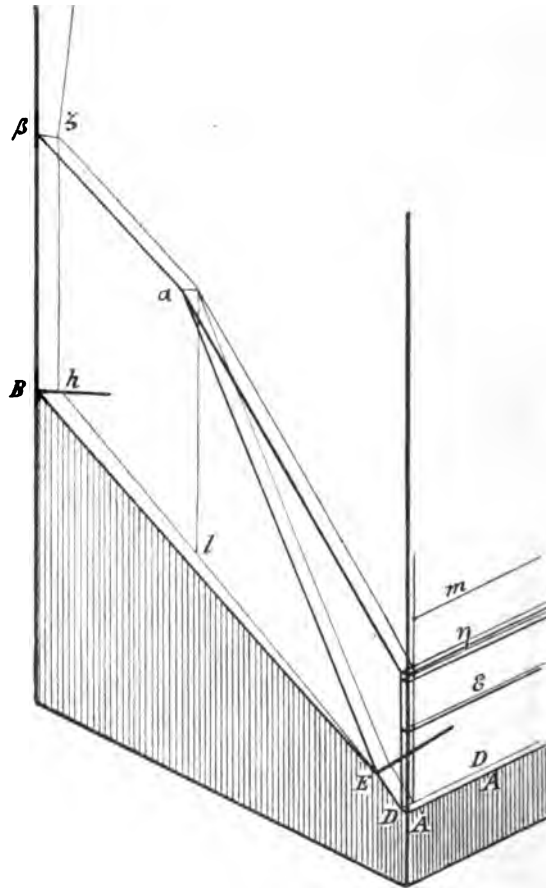


Fig. 8.

keine Rücksicht genommen. Fig. 6 zeigt in Parallelprojektion das Sättigungsbild für 25° nebst den Krystallisationsbahnen. In Fig. 7 ist Fig. 3 in Parallelprojektion wiedergegeben. Der Wassergehalt ist in beiden Figuren nicht durch die Zahl m als Ordinate, sondern durch n dargestellt. Die Fig. 8 gibt die Ergänzung der Fig. 7 und

bezieht sich auf die Ausscheidung des Calciums als CaCl_2 in den Lösungen, welche gar kein oder nur sehr wenig SO_4 enthalten. Sind derartige Lösungen auch an Calcium gesättigt, so findet bei isothermen

Sättigungsfelder
bei 83°.

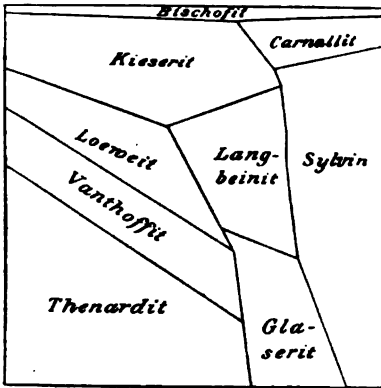


Fig. 9.

Sättigungsbild bei 83° mit den
Krystallisationsbahnen.

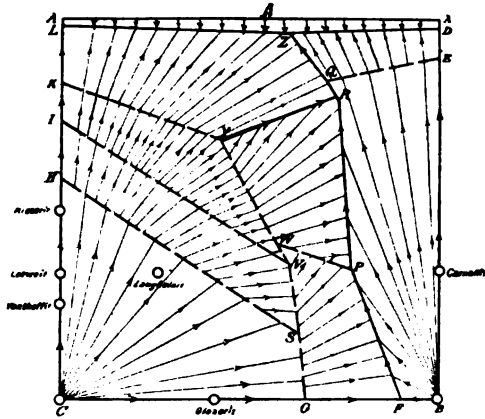


Fig. 10.

Eindunsten in dem räumlichen Gebiete $EBhl\beta\zeta\alpha$ Ausscheidung von Chlorkalium statt; in dem Gebiete $ED\alpha\eta$ von Carnallit, in dem

Sättigungsbild bei 83° unter Berücksichtigung der Kalksalze in den gesätt. Lösg.

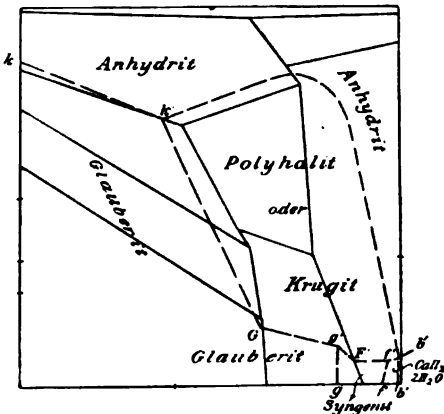


Fig. 11.

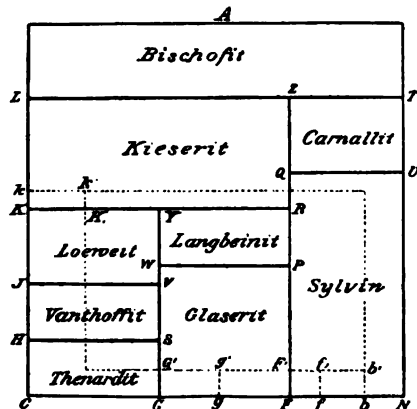


Fig. 12.

Doppelstreifen ADs von Magnesiumchlorid, in dem Doppelstreifen zwischen η und ε von Tachydrit, in dem Doppelstreifen η von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und in dem räumlichen Gebiete oberhalb $\beta\zeta\alpha\eta$, welches

sich um ein geringes in die räumliche Figur hinein erstreckt, von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In *m* berühren sich die Gebiete von Gips und $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Sättigungsbild bei 83°. Die Höhe der Punkte entspricht ihrem Wassergehalt.

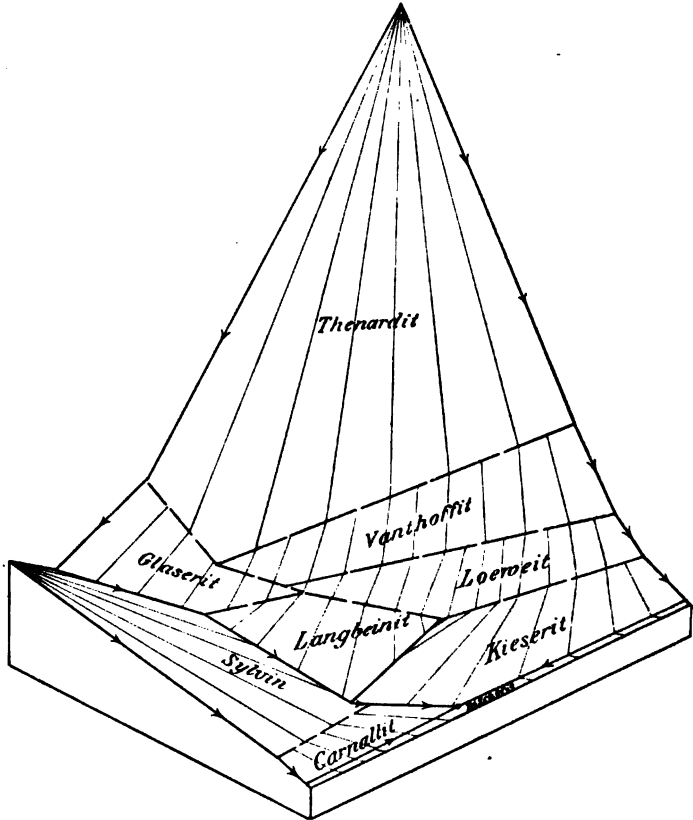


Fig. 13.

Die nachstehenden Figuren geben in ähnlicher Weise, wie bisher auseinandergesetzt, die Sättigungsverhältnisse für 83° wieder. Fig. 9 zeigt die Sättigungsfelder der verschiedenen bei 83° vorkommenden Salze. In Fig. 10 sind die Krystallisationsbahnen in derselben Art, wie in Fig. 2 konstruiert. Die Fig. 11 gibt die Sättigungsverhältnisse bei Berücksichtigung der Kalksalze wieder. Die Linie *k' b'* ist gekrümmt gezeichnet, um Übereinstimmung mit der Darstellungsform von VAN'T HOFF, welche in Fig. 12 wiedergegeben ist, zu haben. Die Fig. 13 gibt in Parallelprojektion die Sättigungsfelder der

K₂ — Mg-Salze für 83°. Die räumliche Ordinate stellt in dieser Figur den wirklichen Gehalt an Wasser, also die Zahl m , nicht n dar, welche bei der Darstellung der Figg. 7 und 8 benutzt wurde.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß man durch die gewählte Darstellungsform imstande ist, in bequemer Weise eine quantitative Darstellung der VAN'T HOFF'schen Untersuchungen zu geben.

Hannover, Kgl. Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1906.

Beiträge zur Kenntnis der Vanadinverbindungen.

Von

THOMAS F. RUTTER.

Mit 11 Figuren im Text.

Durch Abfassung meiner Dissertation¹ bin ich bisher verhindert gewesen auf eine Notiz² des Herrn MARINO einzugehen, in der er u. a. die Zuverlässigkeit der von mir³ empfohlenen Silbersulfatprobe auf Vanadosalze in Frage stellt: da auch Vanadisalze imstande sind, Silbersulfat zu reduzieren, soll man Gefahr laufen, über das Vorhandensein der unteren Stufe des Vanadins irregeführt zu werden; nur Kupfersulfat liefse sich ohne Vorbehalt verwenden.

Es läßt sich aber dartun, daß die Verwendung von Silbersulfat wenigstens ebenso zuverlässig ist, wie die von Kupfersulfat. An erster Stelle ist zu bemerken, daß die Verwendung von Kupfersulfat zur Unterscheidung der Vanado-(V⁺) und Vanadi-(V⁺⁺)salze nicht ganz einwandfrei ist. Entgegen der von mir früher³ geäußerten Ansicht wird nämlich auch Kupfersulfat durch Vanadisulfat in saurer Lösung zu Kupfer reduziert. Daß die verwendete Vanadilösung kein Vanadosalz enthielt, steht außer Zweifel: die Darstellungsmethode der Vanadilösung mittels einer platinirten Platinelektrode, sowie das Reinigungsverfahren⁴ des erhaltenen Kristallmehles machen die Anwesenheit des Vanadosalzes höchst unwahrscheinlich; weiter haben zahlreiche Analysen der sorgfältigst hergestellten Lösungen des Vanadisulfats gezeigt, daß die Lösungen immer ein wenig Vanadylsalz enthielten; und da Vanadyl- und

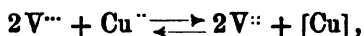
¹ Die katalytischen Eigenschaften des Vanadins. Inauguraldissertation, Leipzig 1906.

² *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 49.

³ *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 230.

⁴ STÄHLER und WIRTHWEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3978.

Vanadosalze miteinander momentan reagieren, ist es ausgeschlossen, daß die verwendeten Vanadilösungen vanadosalzhaltig waren. Immerhin wurde die Probe in der Weise wiederholt, daß eine Lösung von etwa 1 g Vanadisulfat in 5 ccm 2 n H_2SO_4 zunächst mit 0.5 ccm $\frac{1}{2}$ n Vanadylsulfatlösung, darauf mit 2 ccm gesättigter Kupfersulfatlösung versetzt wurde; nach gelindem Erwärmen schied sich das Kupfer aus. Erhöht man die Konzentration des Vanadylsulfats nur noch ein wenig, so bleibt der Kupferniederschlag aus. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die Vanadylsalzlösung imstande ist, metallisches Kupfer aufzulösen. Es besteht nämlich ein Gleichgewicht:



das ziemlich weit nach links verschoben ist.

Was dann die Anwendbarkeit des Silbersulfats betrifft, so gibt auch MARINO zu, daß seine Empfindlichkeit größer ist, als die des Kupfersulfats; er sagt: „Übrigens ist die Empfindlichkeit der Silbersulfatprobe der der Kupfersulfatreaktion nur wenig überlegen; verdünnt man nämlich nach der vollständigen Abscheidung des metallischen Kupfers die Flüssigkeit nur ein wenig, so gibt Silbersulfat kaum noch eine merkliche Reaktion“. Hier ist nicht gesagt, welche Vorsichtsmaßregeln während des Verfahrens getroffen worden sind. Wie weiter unten gezeigt wird, reagieren Vanadilösungen augenblicklich mit gelöstem Sauerstoff; möglicherweise ist während des Versuches ein wenig Sauerstoff hinzugekommen.

Über die relative Empfindlichkeit der Silber- und der Kupferprobe eine Vorstellung zu geben, will ich folgende Zahlen anführen. Schon bei einer Verdünnung von 1 m/Mol Vanadosalz im Liter gab Kupfersulfat keinen Niederschlag, während Silbersulfat einen deutlichen Niederschlag erzeugte; auch bei einer Verdünnung von $\frac{1}{10}$ m/Mol im Liter rief Silbersulfat eine braune Färbung hervor. Bei weiterer Verdünnung versagte auch Silbersulfat; versetzt man eine Lösung, die $\frac{1}{20}$ m/Mol im Liter enthält, mit Silbersulfat und dann mit Kupfersulfat, so entsteht eine Bräunung der Lösung, und es scheidet sich langsam eine schwarze amorphe Fällung von metallischem Silber aus; ersetzt man aber das Kupfersulfat durch Eisensulfat, so wird die Fällung weiß und kristallinisch.¹ Bemerkenswert ist, daß die Empfindlichkeit von der Reihenfolge des Ver-

¹ Vergl. S. 373 u. 395.

mischens abhängt, und zwar wird die Empfindlichkeit nur dann erhöht, wenn das Kupfersalz zuletzt zugesetzt wird.

Weiter sagt MARINO: „Bei stärkerer Verdünnung bleibt die [durch Vanadosalz hervorgerufene] Reaktion zunächst aus, doch beginnt die Ausscheidung des Silberniederschlages nach einigen Minuten, wenn das Vanadisalz... sich geltend gemacht hat.“ Dies Ergebnis widerspricht dem meinigen vollkommen. Nach meinen Versuchen (vgl. S. 378 u. flg.) gibt eine ganz konzentrierte, mit Silbersulfatlösung versetzte Vanadilösung nur sehr langsam einen Niederschlag; mäßig verdünnte Lösungen können sogar gekocht werden, ohne daß sich Silber ausscheidet.

Durch Zusatz von Kupfersalzen wird die Silberausscheidung beschleunigt, und zwar angenähert proportional der zugesetzten Menge. Aber auch in diesem Falle findet man, daß bei kleineren Silberkonzentrationen eine Induktions- oder Latenzperiode eintritt (vgl. S. 393 u. 394), die bei 0° C etwa 2—3 Stunden dauert. Erst nach dieser Zeit, auch in konzentrierten Vanadilösungen bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen Kupfersulfat, scheidet sich eine merkliche Menge Silber aus. Dieser Fall tritt ein, sobald die Silberkonzentration auf 0.01 n (d. h. auf etwa ein Drittel einer gesättigten Silbersulfatlösung) herabsinkt.

Wir können also sagen: Ganz kleine Mengen Vanadosalz werden auch in Anwesenheit großer Mengen Vanadisalz durch Silbersulfat nachgewiesen. Will man auch Spuren von Vanadosalzen nachweisen, so darf die Vanadi- sowie die Silberkonzentration nicht konzentrierter als 0.01 n sein; dann darf man Kupfersulfatlösung ruhig zusetzen: ein sofort erscheinender Niederschlag, bzw. eine Trübung kann nur von vorhandenem Vanadosalz herrühren.

Experimenteller Teil.

1. Einiges über das Verhalten der Vanadosalze.¹

a) Herstellung.

Die elektrolytische Herstellung einer Lösung des zweiwertigen Vanadins bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Am einfachsten

¹ Der Ausdruck „Vanadinlösungen“ bezieht sich im folgenden auf sämtliche Oxydationsstufen. Die Salze des zweiwertigen Vanadins sind Vanadosalze, die des dreiwertigen Vanadisalze, die des vierwertigen Vanadylsalze, des fünfwertigen Vanadate genannt. Bezeichnet sind sie einfach durch die ein-

bedient man sich eines kleinen gläsernen Topfes zylindrischer Gestalt von etwa 8 cm Höhe und 5 cm Durchmesser. Oben wird er durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den eine Tonzelle von $\frac{1}{8}$ cm Durchmesser führt, die die Anode enthält; auch gehen durch den Gummistopfen zwei enge, zur Leitung eines Wasserstoffstromes dienende Röhren, sowie eine unten zugeschmolzene, die Platinkathode tragende, mit Quecksilber gefüllte Röhre.

Die zu elektrolysierende Flüssigkeit wurde hergestellt, indem man die reinste Vanadinsäure unter gelindem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und gesättigter schwefliger Säure so lange versetzt, bis sich das Vanadin vollständig aufgelöst hat. Die tiefblaue Lösung des vierwertigen Vanadins wurde abgedampft, um die überschüssige schweflige Säure zu entfernen, und dann nach Abkühlung in das Elektrolysierge-

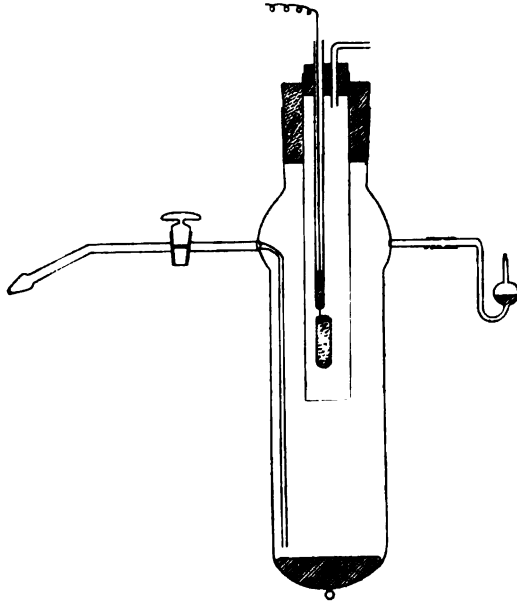


Fig. 1.

fäßs gebracht. Als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure. Bei einer Stromdichte von etwa 0.05 Ampere pro Quadratcentimeter unter Benutzung einer Primärspannung von 10 Volt entwickelte sich lebhaft Wasserstoff, und die Farbe der Flüssigkeit ging zuerst in das Grün der dreiwertigen Stufe, dann langsam in das Violett der zweiwertigen Stufe, das in der Literatur häufig lavendelblau genannt wird, über. Die Vollständigkeit der Reduktion läßt sich leicht an der reinvioletten Farbe der Lösung erkennen; ganz kleine Mengen des dreiwertigen Vanadins verursachen eine Farbenänderung.

fachen Kationen V^{+} , V^{++} , V^{+++} , V^{++++} , ohne dafs hiermit behauptet werden soll, dafs diese Kationen in endlicher Menge vorhanden sind. Die Konzentrationen sind in Molen (= Grammformelgewichten) resp. Millimolen (= m/Mol) pro Liter angegeben.

Bald stellte sich heraus, daß der langsame Verlauf der Reduktion zu der zweiten Stufe dem Platin zuzuschreiben war; wie später gezeigt werden wird, zersetzt das Platin das schon gebildete violette Vanadosalz unter Wasserstoffentwicklung, so daß sich eine Platinelektrode zur Herstellung des zweiwertigen Vanadins wenig eignet. Als Kathode wurde deshalb Quecksilber verwendet, das die bedeutendste Überspannung erzeugt. Der Apparat wurde demnach folgenderweise umgestaltet (Fig. 1): Als Elektrolysiergefäß wurde ein großes, aus dickem Glase bestehendes Reagensglas verwendet, das unten einen eingeschmolzenen Platindraht trug, der das Quecksilber in Verbindung mit dem negativen Pole der Batterie setzte. Oben wurde das Rohr verengt und durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den die Tonzelle ging, welche die Anode enthielt. Kurz unter dem Gummistopfen befand sich ein Ansatzrohr, durch das der entwickelte Wasserstoff entweichen konnte, sowie ein zweites Rohr, das innerhalb des Gefäßes von unten nach oben führte, durch die Wandung des Gefäßes hindurchging, dann mit einem Hahn versehen war, der mittels Schliffes luftdicht mit einem Exsikkator verbunden werden konnte. Das Gefäß wurde in eine Kältemischung gestellt und mit der Hochspannung (110 Volt) elektrolysiert. Nach der vollständigen Reduktion des Vanadins wurde das Gefäß in Verbindung mit dem zuerst mit Kohlensäure gefüllten, dann ausgepumpten Exsikkator gesetzt; durch Öffnung der Hähne wurde die violette Flüssigkeit in den Exsikkator herübergesaugt, in dem sie sich über Schwefelsäure befand. Nach wiederholtem Auspumpen wurde der Exsikkator geschlossen. Es ist mir nicht gelungen, die Bildung von Kristallen zu beobachten; vielmehr färbte sich die Flüssigkeit allmählich wieder grün, und das Vanadosalz verwandelte sich unter Wasserstoffentwicklung in das dreiwertige Vanadisalz. Wird dagegen der Kathodenflüssigkeit von vornherein schwefelsaures Ammoniak zugesetzt, so gelingt es leicht, das feste Doppelsalz $\text{VSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in beliebigen Mengen in kurzer Zeit herzustellen. Da PICCINI und MARINO¹ die Eigenschaften der Vanadosalze eingehend untersucht haben, so wurden nur einige ergänzende Versuche angestellt.

b) Elektromotorisches Verhalten.

Die von PICCINI und MARINO mitgeteilten stark reduzierenden Eigenschaften dieser Salze konnte ich bestätigen. Um eine Vorstel-

¹ Z. anorg. Chem. 32 (1902), 55.

lung von der reduzierenden Kraft der Vanadosalze zu haben, wurden die Potentiale gemessen. Als Elektrode, die in die Vanadinlösung tauchte, diente hier, wie später eine glatte Platinelektrode, als Vergleichselektrode diente ein Quecksilber-Mercuriosulfatelektrode in 0.5 n Schwefelsäure (H_2SO_4 in 4 l). Diese Elektrode war von Prof. LUTHER bei 25° sowohl mit der Kalomelnormalelektrode wie mit der Wasserstoffelektrode sorgfältig verglichen worden. Als wahrscheinlichste Werte ergaben sich für Zimmertemperatur 0.960 Volt bezogen auf den OSTWALDSchen, 0.679 Volt bezogen auf den NERNSTschen Nullpunkt.

Gemessen wurde, wie üblich, nach der Kompensationsmethode mit Kapillarelektroskop als Nullinstrument und WESTON-Element als Spannungsnormale.

I. Die Lösung war möglichst frei von V''' und enthielt im Liter:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.909 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.051 \quad \text{,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= -0.230 \quad \text{,,}\end{aligned}$$

II. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 50 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 50 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.889 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.071 \quad \text{,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= -0.210 \quad \text{,,}\end{aligned}$$

III. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 33 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 66 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}''') - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.881 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.079 \quad \text{,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= -0.202 \quad \text{,,}\end{aligned}$$

IV. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\cdot\cdot}) &= 25 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}''') &= 75 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot}, \text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.875 \text{ Volt} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.085 \text{ ,,} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= -0.196 \text{ ,,}\end{aligned}$$

V. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{V}^{\cdot\cdot}) &\text{ praktisch abwesend.} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\cdot\cdot\cdot}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.460 \text{ Volt} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0 (\text{OSTWALD}) &= +0.500 \text{ ,,} \\ \text{,,} \quad - \varepsilon_0 (\text{NERNST}) &= +0.219 \text{ ,,}\end{aligned}$$

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Vanadolösungen und wegen der mangelhaften Definition der letzten Lösung sind alle Zahlen nur als Annäherungswerte zu betrachten.

Trotz dieser Unsicherheit geht aus diesen Zahlen deutlich hervor, daß die Vanadosalze auch elektromotorisch sehr starke Reduktionsmittel sind (vom Charakter der Chromosalze) und daß es zwar leicht gelingt, eine praktisch vanadofreie Lösung (V) herzustellen, nicht aber eine Vanadolösung, die praktisch frei von Vanadialz ist (I).

c) Einige qualitative Reaktionen der Vanadosalze.

Vanadosulfat löst sich in konzentrierter Kaliumbikarbonatlösung leicht auf. Die Lösung ist rosa gefärbt und scheint verhältnismäßig beständig zu sein; durch Kochen fällt ein Niederschlag, der sich aber wieder in Schwefelsäure löst¹, ohne dabei beträchtlich oxydiert zu werden. Die saure Lösung hat die Eigenschaft, Bromsilber glatt zu reduzieren; sie könnte eventuell in der Photographie Anwendung finden.

¹ An dieser Stelle möchte ich darauf aufmerksam machen, daß die in die Sammelwerke (DAMMER, Handbuch III, S. 704, (1893); EPHRAIM, Das Vanadin und seine Verbindungen (1904), S. 17) übergegangene Angabe, nach Versuchen von Roscoe löse sich Vanadyl (Vanadooxyd = VO) in Säuren unter Wasserstoffentwicklung, auf eine falsche Übersetzung der Roscowschen Arbeit zurückzuführen ist. In seiner ersten Abhandlung über das Vanadin (*Phil. Trans.* 158 (1867), 1) sagt Roscoe: „Vanadium dioxide possesses a grey metallic lustre, dissolves in acids without evolution of hydrogen, and yields a lavender-coloured solution which bleaches strongly.“ Demgemäß verhält sich das Vanadyl Säuren gegenüber ganz wie ein gewöhnliches Metalloxyd.

Salpetersäure wird auch in ganz verdünnten Lösungen reduziert.

Über das Verhalten von Vanadolösungen zu Kupfer- und Silbersalzen ist schon Seite 369 das Wesentlichste erwähnt.

Verdünnte Lösungen von Vanadosulfat zersetzen sich auch in Abwesenheit von Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung. Konzentrierte Lösungen aber, sowie das feste Ammoniumsalz entwickeln gleichzeitig Schwefelwasserstoff. Auch das sorgfältig getrocknete Ammoniumsalz zerfließt nach wenigen Tagen auch unter Luftabschluß; eine Lösung des zersetzten Salzes riecht stark nach Schwefelwasserstoff und ergibt bald eine Fällung von Schwefel.

Vanadosalzlösungen haben die Eigenschaft, durch aufgelösten Sauerstoff sehr rasch oxydiert zu werden. Es wurden Versuche angestellt, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufnahme von Sauerstoff zu messen; bringt man eine bei 0° C gesättigte Sauerstofflösung in Berührung mit einer verdünnten ebenfalls auf 0° C abgekühlten Vanadosulfatlösung, so entsteht sofort Vanadisulfat. Bei dem Vermischen verwandelte sich die violette Farbe des Vanadosalzes augenblicklich in das Grün des Vanadisalzes, und die Flüssigkeit läßt keine Spur Vanadosalz nachweisen. Eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erschien daher aussichtslos, da die Oxydationsgeschwindigkeit lediglich durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr geregelt wird. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden, doch ist beabsichtigt, diesen Punkt noch näher zu untersuchen.

Sehr charakteristisch verhält sich gegen eine Vanadosalzlösung Platin. Taucht man in eine solche ganz verdünnte Lösung ein sehr reines Platinblech, so entsteht nach kurzer Zeit um das Blech eine anscheinend farblose Schicht. Verwendet man ein platinirtes Platinblech, so entwickelt sich lebhaft Wasserstoff, der leicht angezündet werden kann. Versetzt man weiter eine Vanadosalzlösung mit einem Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, so braust die Flüssigkeit plötzlich auf: das entstandene metallische Platin katalysiert äußerst stark die Zersetzung der Lösung, die augenblicklich ihre Farbe in Grün verwandelt.

Sehr wesentlich für die späteren Versuche ist das gegenseitige Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins zueinander. Durch Vermischung mit den anderen Oxydationsstufen des Vanadins stellt sich augenblicklich das Gleichgewicht ein; Vanado- und Vanadylsalze geben sofort eine grüne Vanadilösung; Vanadinsäure mit Vanadosalz versetzt gibt zuerst Vanadylsalz und dann mit zunehmendem Vanadosalz eine grüne Vanadilösung.

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}) - \varepsilon_0(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.462 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.498 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.217 \text{ ,,}\end{aligned}$$

II. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\text{III}}) &= 75 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 25 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.397 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.563 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.281 \text{ ,,}\end{aligned}$$

III. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\text{III}}) &= 50 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 50 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.373 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.587 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.306 \text{ ,,}\end{aligned}$$

IV. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\text{III}}) &= 25 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{\text{IV}}) &= 75 \text{ ,, ,, ,,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.363 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.597 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.316 \text{ ,,}\end{aligned}$$

V. Die Lösung enthielt:

$$\begin{aligned}(\text{V}^{\text{IV}}) &= 100 \text{ m/Mol im Liter,} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 250 \text{ ,, ,, ,,} \\ \text{V}^{\text{III}} \text{ und } \text{V}^{\text{V}} &\text{ praktisch abwesend.} \\ \varepsilon(\text{Pt}, \text{V}^{\text{IV}}) - \varepsilon(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4) &= -0.051 \text{ Volt} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{OSTWALD}) &= +0.909 \text{ ,,} \\ \text{,,} - \varepsilon_0(\text{NERNST}) &= +0.628 \text{ ,,}\end{aligned}$$

Im letzten Falle wurde die Lösung durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure und darauffolgendes Abdampfen des Überschusses von allen nachweisbaren Spuren der Vanadinsäure befreit. Hier stellte sich das Gleichgewicht rasch ein; nachträglicher

Zusatz eines Tropfens Kupfersulfat resp. Ferrosulfat übt auf die Einstellung keinen Einfluss aus. In allen anderen Fällen aber, wo also die Lösung dreiwertiges Vanadin enthielt, stellte sich das Gleichgewicht nur langsam ein; durch Zusatz eines Tropfens einer Kupfersulfat- resp. Eisensulfatlösung erfolgte die Einstellung momentan.¹

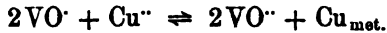
c) Einiges über das Verhalten der Vanadilösungen.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß Vanadilösungen imstande sind, Quecksilber-, Silber-, sogar Kupfersalze zu reduzieren. Die frühere Angabe² über das Verhalten der Vanadilösung gegen Kupfersulfat hat sich daher nur für verdünnte Lösungen als gültig erwiesen; versetzt man aber eine starke Vanadisulfatlösung mit Kupfersulfat unter gelindem Erwärmen, so scheidet sich Kupfer dennoch aus.

Wie aus dem elektromotorischen Verhalten hervorgeht, muß sich ein Gleichgewicht einstellen:



oder richtiger



das offenbar ziemlich weit nach links verschoben ist.

Silbersulfat wird natürlich auch in verdünnten Lösungen reduziert, indessen nur langsam; eine ganz verdünnte Lösung kann sogar gekocht werden, ohne daß sich Silber ausscheidet. Kühlt man die Lösung wieder ab, und versetzt man sie mit Kupfersulfat, so entsteht sofort ein Niederschlag von schwarzem,³ metallischem Silber. Ebenso wie Cu^{II} beschleunigt auch Fe^{II} die Reduktion des Ag^{+} durch Vanadisalz; aber das metallische Silber scheidet sich hierbei in grauer Gestalt aus. Ebenso wird Platinchlorwasserstoffsäure durch Vanadisulfat nur sehr langsam reduziert; erst nach gelindem Erwärmen findet eine Reduktion des Platins statt; die Lösung nimmt zunächst eine dunkelbraune Farbe an, dann scheidet sich plötzlich das metallische Platin aus.

Durch Sauerstoff wird das Vanadisalz auch in saurer Lösung oxydiert; diese langsame Reaktion wird durch Kupfersalz katalysiert. Durch Chromsäure, Chlorsäure, Eisenalaun, Chlor und

¹ Hier liegt also der Fall einer katalytisch beeinflussten Depolarisationsgeschwindigkeit vor. Vergl. LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 400.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906), 230.

³ Siehe S. 369 u. 395.

Brom wird Vanadisalz momentan, durch Perschwefelsäure nur langsam oxydiert. Auch Jod oxydiert nur langsam und unvollständig. Auch stellt sich das Gleichgewicht zwischen V^{III} und V^{IV} unter Bildung des blauen vierwertigen Vanadins momentan ein. Das Salz löst sich auch in überschüssigem, konzentriertem Kaliumbikarbonat auf; die konzentrierte Lösung hat eine dunkelbraune Farbe, die durch Verdünnung ins Lackmusrote übergeht. Bei längerem Stehen an der Luft wird die Lösung oxydiert, und die braune resp. rote Farbe der Vanadisalzlösung geht allmählich in die grünviolette (chromalaunähnliche) der entsprechenden komplexen Vanadylbikarbonatlösung über.

3. Über das Verhalten der Vanadylsalze (und Vanadate).

a) Herstellung der Lösungen.

Vanadylsalze werden durch Reduktion der Vanadinsäure hergestellt. Durch Reduktion mittels schwefliger Säure in der Anwesenheit von Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure erhält man einen dicken Sirup, der durch Alkohol gefällt wird. Das erhaltene Vanadylsulfat ist sehr zerfließlich; es wurde in Wasser aufgelöst und die Konzentration der Lösung durch Titrieren mit Permanganat ermittelt. Wird das Vanadylsulfat mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man eine bläulichweiße Masse, die sich nur sehr langsam in Wasser wieder auflöst.

b) Elektromotorisches Verhalten.

I. Die Lösung enthielt: $(V^{IV}) = 100$ m/Mol im Liter,

$$(H_2SO_4) = 250 \quad " \quad " \quad "$$

V^{III} und V^{V} praktisch abwesend.

$$\epsilon(Pt, V^{IV}) - \epsilon(Hg, Hg_2SO_4) = -0.051 \text{ Volt}$$

$$,, - \epsilon_0 (OSTWALD) = +0.909 \quad "$$

$$,, - \epsilon_0 (NERNST) = +0.628 \quad "$$

II. Die Lösung enthielt: $(V^{IV}) = 5$ m/Mol im Liter,

$$(V^{III}) = 50 \quad " \quad " \quad "$$

$$(H_2SO_4) = 250 \quad " \quad " \quad "$$

$$\epsilon(Pt, V^{IV}, V^{III}) - \epsilon(Hg, Hg_2SO_4) = +0.241 \text{ Volt}$$

$$,, - \epsilon_0 (OSTWALD) = +1.201 \quad "$$

$$- \epsilon_0 (NERNST) = +0.920 \quad "$$

26*

III. Die Lösung enthielt: $(V^{3+}) = 10 \text{ m/Mol im Liter,}$
 $(H_2SO_4) = 250 \quad " \quad " \quad "$
 (V^{5+}) praktisch abwesend.

$$\begin{aligned} \varepsilon(Pt, V^{3+}) - \varepsilon(Hg, Hg_2SO_4) &= +0.426 \text{ Volt} \\ " - \varepsilon_0(OSTWALD) &= +1.386 \quad " \\ " - \varepsilon_0(NERNST) &= +1.105 \quad " \end{aligned}$$

c) Einiges über das Verhalten der Vanadylverbindungen und der Vanadate.

Entsprechend diesen Potentialen werden Vanadylsalze durch Chromsäure, Übermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd rasch oxydiert. Im letzteren Falle entsteht mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd die dunkelrote Farbe der Übervanadinsäure.¹ Perschwefelsäure, Chlorsäure und Bromoxydieren nur langsam. Reduziert werden Vanadylsalze von schwefliger Säure und Ferrosalzen nicht merklich, von Jodwasserstoff langsam und unvollständig (über das Verhalten gegen Bikarbonat siehe oben).

Dagegen gehört Vanadinsäure zu den starken Oxydationsmitteln. Sie wird von Ferrosalzen, Vanado- resp. Vanadisalzen momentan, von Jodion ziemlich rasch, von Bromion nur langsam und unvollständig reduziert. Bemerkenswert ist die allgemeine Eigenschaft der vier Oxydationsstufen, sich miteinander augenblicklich ins Gleichgewicht zu stellen.

4. Zusammenstellung.

In folgender Tabelle werden die Ergebnisse der vorangehenden Seiten zusammengefaßt; hier haben die Zeichen: + +, +, 0 die Bedeutung: rasche Reaktion, langsame Reaktion resp. keine Reaktion.

(S. Tabelle, S. 381.)

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Vanadinverbindungen im großen und ganzen als rasch wirkende Oxydations- resp. Reduk-

¹ Pervanadinsäure wird hier nicht weiter in Betracht gezogen, da es sich nicht um eine höhere Oxydationsstufe des Vanadins handelt, sondern um eine Additionsverbindung.

	V ^{...}	V ^{..}	V ^{...}
Wasserstoffsuperoxyd	++	++	++
Kaliumpermanganat	++	++	+
Chromsäure	++	++	0
Chlorsäure	++	+	0
Vanadinsäure	++	0	0
Perschwefelsäure	+	+	0
Eisenalaun	++	0	0
Chlor.	++	++	0
Brom	++	+	0
Sauerstoff	+	0	0
Platinchlorwasserstoffsäure	+	0	0
Silbersulfat	+	0	0
Kupfersulfat	+	0	0
Jod	+	0	0
Schwefelwasserstoff.	0	0	++
Schweflige Säure	0	0	++
Eisenvitriol	0	0	++
Salzsäure	0	0	+
Bromwasserstoff.	0	0	+
Jodwasserstoff	0	+	++
Vanadisulfat	0	0	++
Vanadosulfat	0	++	++

tionsmittel bezeichnet werden können.¹ Immerhin ist diese Regel nicht ohne Ausnahme. Wie folgender Vergleich zwischen V^{...}, J' und Fe^{..} zeigt, reduzieren die Vanadiverbindungen bald träger, bald geschwinder als Jod. (Die beiden Reduktionsmittel wurden deshalb zum Vergleich herangezogen, weil sie angenähert das gleiche Reduktionspotential haben.)

	V ^{...}	J'	Fe ^{..}
Chlorsäure	++	+	+
Perschwefelsäure	+	++	++

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit wechseln kann. Daraus folgt der allgemeine Satz, daß wir noch nicht imstande sind, eine allgemeine Stöchiometrie der Reaktionsgeschwindigkeit aus den einzelnen Eigenschaften der Reaktionskomponenten ableiten

¹ Interessant ist daher die von LUTHER vermutete Beziehung zwischen Reaktionsfähigkeit und Farbe; auch hier, der Verwandelbarkeit der verschiedenen Oxydationsstufen entsprechend, zeigen alle Oxydationsstufen des Vanadins eine starke Farbe.

zu können. Mit anderen Worten: Man kann vorläufig noch nicht im strengen Sinne von „spezifisch langsamen“ und „spezifisch geschwinden“ Reduktionsmitteln sprechen.

5. Die Reaktion zwischen Silbersulfat, Eisenvitriol und Vanadisulfat.

Bekanntlich wirkt Eisenvitriol in mäßig verdünnten Lösungen ziemlich rasch auf Silbersalze ein. Auch in ganz verdünnten Lösungen entsteht nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag von metallischem Silber. Vergleicht man damit die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat, so erweist sich letztere als bedeutend langsamer; eine ganz verdünnte Lösung und zwar eine, die auf Ag 0.02 n, auf V^{+++} 0.02 n und auf H_2SO_4 2 n äquivalent ist, kann sogar gekocht werden, ohne daß sich das Silber ausscheidet. Faßt man die Katalyse auf, als durch Zwischenreaktionen verursacht, so ist zu erwarten, daß Vanadin keinen katalytischen Einfluß auf die Reaktion zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol ausübt; wohl aber ist es möglich, daß die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat durch Eisen beschleunigt wird. Diese Erwartungen haben sich als gerechtfertigt erwiesen.

Das experimentelle Verfahren.

Die Versuche wurden bei 0°C ausgeführt. Um die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Vanadi- resp. Eisensulfat und Silbersulfat zu messen, wurde das ausgeschiedene Silber von Zeit zu Zeit abfiltriert, in angesäuertem Eisenaun aufgelöst und das entstandene Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriert. Dabei zeigten sich allerhand Vorsichtsmaßregeln als erforderlich. Wegen der geringen Löslichkeit des Silbersulfats wurden nur verdünnte Lösungen verwendet; um die Oxydation des Vanadins durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Alle Lösungen wurden doppelt-normal auf Schwefelsäure eingestellt; sie wurden mit Kohlensäure gesättigt, die durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit und durch 2 n H_2SO_4 geleitet wurde, um eine bestimmte Wassertension herzustellen. Vor jedem Versuch wurden alle Lösungen 15 Stunden in Eis abgekühlt. Als Thermostat diente ein mit gestoßenem Eis gefüllter Topf, der mit einem Deckel versehen und gänzlich mit Filz umgeben war.

Die abgemessenen Volumina der betreffenden Lösungen wurden in 100 ccm enthaltenden Flaschen vermischt, die schon vorher in Eis abgekühlt und mit sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt worden waren. Zum Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers wurde die Flasche aus dem Eise herausgenommen und in ein Tuch gewickelt; der Inhalt wurde in einen in Eis abgekühlten und mit Eis umgebenen Gooch'schen Tiegel gegossen, der in Verbindung mit einer anderen in Eis stehenden und mit Kohlensäure gefüllten Flasche stand; letztere Flasche wurde mit der Luftpumpe evakuiert, um das Filtrieren der Flüssigkeit zu beschleunigen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure behandelt, darauf die Flasche zugestöpselt. Das abfiltrierte Silber, sowie die entleerte Flasche wurde zweimal mit 2 n Schwefelsäure gewaschen, dann mit dem Asbest in ein Becherglas gespült und in 5 ccm Eisenalaunlösung aufgelöst. Auch wurde die leere Flasche mit Eisenalaunlösung ausgespült, um etwaiges anhaftende Silber aufzulösen. Die gesamte Eisenalaunlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure weiter verdünnt und mit n/100 Kaliumpermanganat titriert. Die Lösungen enthielten:

(Ag⁺) = 5 m/Mol im Liter

(Fe²⁺) = 5 „ „ „

(H₂SO₄) = 1 Mol „ „

Hier wurde das Eisen zuletzt zugesetzt.

Tabelle 1.

(V^{...}) = 0

KMnO₄

Zeit (Stunden)	$\frac{n}{100}$	Summe
0.30	4.72	4.72
0.46	3.56	8.28
1.15	2.84	11.12
1.90	1.27	12.39
2.90	1.00	13.39
4.07	0.72	14.11

Tabelle 2.

(V^{...}) = 0.4 m/Mol im Liter

KMnO₄

Zeit (Stunden)	$\frac{n}{100}$	Summe
0.28	5.17	5.17
0.60	2.17	7.34
1.12	2.19	9.53
1.88	1.29	10.82
2.85	1.30	12.12
4.05	0.94	13.06

Tabelle 3.

$$(V^{III}) = 1 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.24	5.37	5.37
0.57	3.80	9.17
1.10	3.45	12.62
1.85	1.76	14.34
2.80	1.20	15.54
4.13	0.90	16.44

Tabelle 4.

$$(V^{III}) = 2 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.21	3.96	3.96
0.56	3.07	7.03
1.09	2.26	9.29
1.63	2.30	11.59
2.80	1.94	13.53
4.00	1.70	15.23

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Reaktion zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol durch Vanadin nicht beschleunigt wird.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, war zu erwarten, daß umgekehrt die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat durch Eisen katalysiert wird. Da die Reaktion zwischen Silbersulfat und Vanadisulfat ohne Eisen sehr langsam verläuft, ließen sich stärkere Lösungen der reagierenden Stoffe und zugleich kleinere Konzentrationen des Katalysators verwenden.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (Ag) &= 20 \text{ m/Mol im Liter} \\ (V^{III}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (H_2SO_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Tabelle 5.

$$(Fe^{II}) = 0.25 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.45	1.03	1.03
1.1	0.62	1.65
2.0	1.00	2.65
2.95	0.80	3.45
5.25	1.06	4.51
7.55	0.70	5.21
8.75	0.36	5.57

Tabelle 6.

$$(Fe^{II}) = 0.5 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.35	2.19	2.19
1.0	3.39	5.58
1.9	1.97	7.55
2.85	0.94	8.49
5.1	1.86	10.35
7.5	1.50	11.85
8.65	0.76	12.61

Tabelle 7.

$$(Fe^{II}) = 1 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.25	4.07	4.07
0.9	5.86	9.93
1.8	4.70	14.63
2.75	3.89	18.52
3.55	1.47	19.99
5.0	2.94	22.93
6.1	2.07	25.00
7.4	2.19	27.19
8.6	1.88	29.07

Tabelle 8.

$$(Fe^{II}) = 2 \text{ m/Mol im Liter}$$

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.15	11.25	11.25
0.83	12.25	23.50
1.75	7.82	31.32
2.7	7.71	39.03
3.45	2.99	42.02
4.9	8.19	50.21
6.0	3.65	53.86
7.3	6.02	59.88
8.5	3.10	62.98

Tabelle 9.

(Fe²⁺) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe	Stunden	KMnO ₄	Summe
0.21	28.85	28.85	2.28	4.02	55.14
0.53	4.73	33.58	2.65	3.91	59.05
0.91	3.71	37.29	2.97	3.32	62.37
1.28	5.23	42.52	3.40	4.08	66.45
1.61	4.88	47.40	3.80	3.00	69.45
1.95	3.72	51.12			

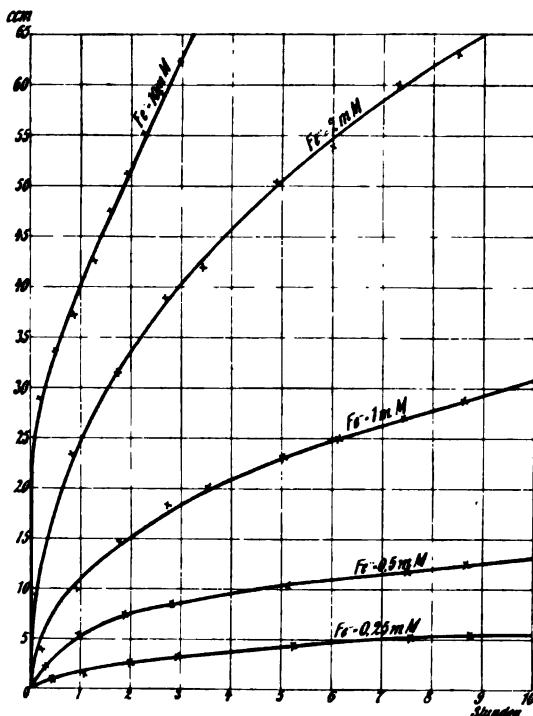
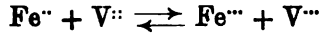


Fig. 2.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Oxydation des Vanadins durch Eisen sehr stark beschleunigt wird. Bemerkenswert ist aber, daß durch Verdoppelung der Eisenkonzentration die Geschwindigkeit ein wenig mehr als verdoppelt wird; nach 8 Stunden betragen die Mengen des ausgeschiedenen Silbers 5.5; 12.3; 28.1; resp. 61.7.

Daraus läßt sich schließen, daß entweder die Reaktion zwischen Ferroion und Vanadisalz nicht momentan ist, oder aber, und dies

ist nach den Potentialen wahrscheinlicher, daß sich ein Gleichgewicht:



einstellt.

Immerhin zeigte sich durch einen qualitativen Versuch, daß Ferrosulfat auch durch Erwärmen mit Vanadylsulfat nicht oxydiert wurde.

Endlich ist zu beachten, daß die Reaktion zwischen Eisen- und Silbersulfat umkehrbar ist.

Ähnliche Versuche wurden mit Eisenalaun angestellt.

Die Lösungen enthielten:

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) &= 20 \text{ m/Mol im Liter} \\ (\text{V}^{+++}) &= 20 \text{ „ „ „} \\ (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1 \text{ Mol „ „} \end{aligned}$$

Das Eisen wurde zuletzt zugesetzt.

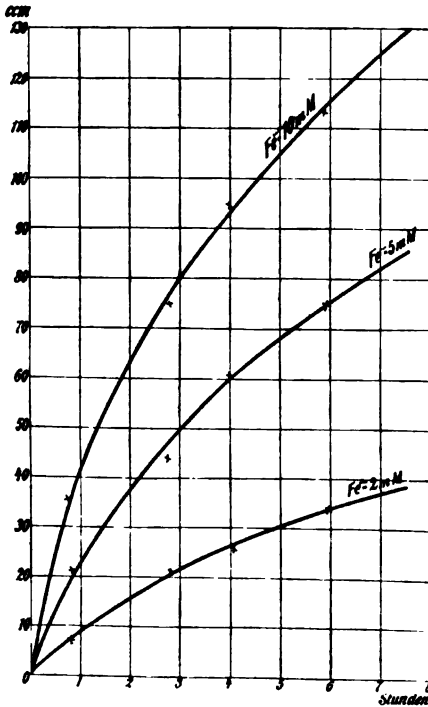


Fig. 8.

Tabelle 10.

(Fe^{+++}) = 2 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO_4	Summe
0.8	6.56	6.56
2.8	14.56	21.12
4.05	4.86	25.48
5.95	8.50	33.98

Tabelle 11.

(Fe^{+++}) = 5 m/Mol im Liter

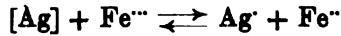
Stunden	KMnO_4	Summe
0.8	20.90	20.90
2.75	23.16	44.06
4.0	16.65	60.71
5.9	14.25	74.96

Tabelle 12.

(Fe^{++}) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO_4	Summe
0.75	35.04	35.04
2.75	39.38	74.37
3.95	20.70	95.07
5.85	18.38	113.45

Da in diesem Falle die Menge des vorhandenen Ferrisalztes keineswegs verschwindend klein ist im Vergleich mit der der beiden anderen Stoffen, so kommt die Lage des Gleichgewichts:



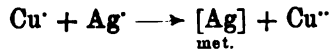
auch mit in Betracht, das bekanntlich keineswegs gänzlich nach links verschoben ist.

6. Die Reaktion zwischen Silber-, Kupfer- und Vanadisulfat.

Da die Reaktion



und die Reaktion



ebenfalls sehr rasch verlaufen, so war zu erwarten, daß Kupfer ebenfalls die Reaktion beschleunigen würde.

Die Lösungen enthielten:

$$(\text{Ag}^+) = 20 \text{ m/Mol im Liter}$$

$$(\text{V}^{+++}) = 20 \text{ „ „ „}$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ Mol „ „}$$

Das Kupfersulfat wurde zuletzt zugesetzt.

Tabelle 13.

(Cu⁺⁺) = 0.31 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.8	0.30	0.30
2.25	0.19	0.49
4.5	0.48	0.97
7.15	0.18	1.15
9.15	0.15	1.30

Tabelle 14.

(Cu⁺⁺) = 0.62 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.75	0.39	0.39
2.2	0.29	0.68
4.5	0.47	1.15
7.1	0.29	1.44
9.15	0.34	1.78

Tabelle 15.

(Cu⁺⁺) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.65	0.55	0.55
1.75	0.40	0.95
3.0	0.39	1.34
4.8	0.69	2.03
6.35	0.55	2.58
7.35	0.63	3.21
8.7	0.47	3.68
9.4	0.39	4.07

Tabelle 16.

(Cu⁺⁺) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.55	0.69	0.69
1.73	0.44	1.13
2.95	0.93	2.06
4.75	1.08	3.14
6.3	0.88	4.02
7.35	0.69	4.71
8.6	0.68	5.39
9.4	0.59	5.98

Tabelle 17.

(Cu ⁺⁺) = 5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.5	0.91	0.91
1.1	0.52	1.43
1.75	0.68	2.11
2.5	0.88	2.99
3.35	0.87	3.86
4.3	0.75	4.61
5.5	0.78	5.39
6.6	0.89	6.28
7.6	0.79	7.07
8.7	1.00	8.07
9.6	0.65	8.72

Tabelle 18.

(Cu ⁺⁺) = 10 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.4	1.22	1.22
1.0	1.92	3.14
1.7	1.52	4.66
2.45	1.38	6.04
3.3	1.66	7.70
4.3	1.96	9.66
5.5	1.60	11.26
6.2	1.63	12.89
7.55	1.30	14.19
8.65	2.15	16.34
9.55	1.46	17.80

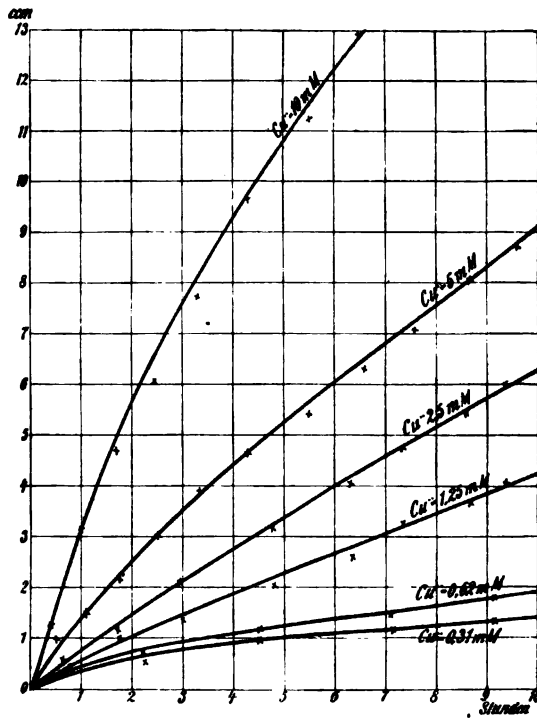


Fig. 4.

Die Lösungen enthielten:

(Ag⁺) = 20 m/Mol im Liter

(V⁺⁺⁺) = 10 „ „ „

(H₂SO₄) = 1 Mol „ „

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 19.

(Cu ⁺⁺) = 1.25 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.8	0.24	0.24
2.1	0.50	0.74
3.7	0.40	1.14
6.05	0.40	1.54
7.6	0.26	1.80
9.15	0.26	2.06

Tabelle 20.

(Cu ⁺⁺) = 2.5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.75	0.23	0.23
2.05	0.75	0.98
3.65	0.68	1.66
6.00	0.71	2.37
7.55	0.55	2.92
9.15	0.50	3.42

Tabelle 21.

(Cu ⁺⁺) = 5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.6	0.56	0.56
1.55	0.70	1.26
2.55	0.80	2.06
3.6	0.69	2.75
4.6	0.69	3.44
6.0	0.56	4.00
7.5	0.77	4.77
8.7	0.34	5.11
9.7	0.79	5.90

Tabelle 22.

(Cu ⁺⁺) = 10 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
0.55	1.01	1.01
1.55	0.98	1.99
2.55	1.15	3.14
3.55	0.77	3.91
4.55	1.02	4.93
5.95	0.87	5.80
7.5	1.50	7.30
8.7	0.88	8.18
9.7	0.86	9.04

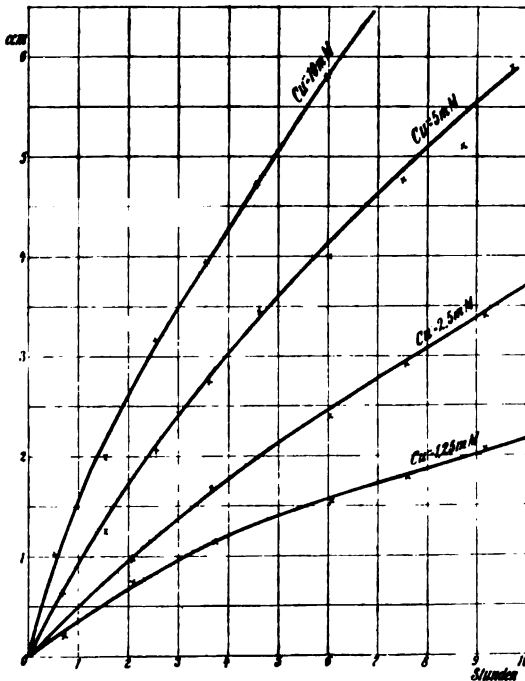


Fig. 5.

Die Lösungen enthielten:

$(\text{Ag}^+) = 20 \text{ m/Mol im Liter}$

$(\text{V}^{+++}) = 5 \text{ „ „ „}$

$(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ Mol „ „}$

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 23.

$(\text{Cu}^{++}) = 1.25 \text{ m/Mol im Liter}$

Stunden	KMnO_4	Summe
0.95	0.28	0.28
2.25	0.20	0.48
3.95	0.16	0.64
5.75	0.13	0.77
7.85	0.12	0.89

Tabelle 24.

$(\text{Cu}^{++}) = 2.5 \text{ m/Mol im Liter}$

Stunden	KMnO_4	Summe
0.95	0.35	0.35
2.2	0.50	0.85
3.95	0.47	1.32
5.75	0.34	1.66
7.8	0.32	1.98

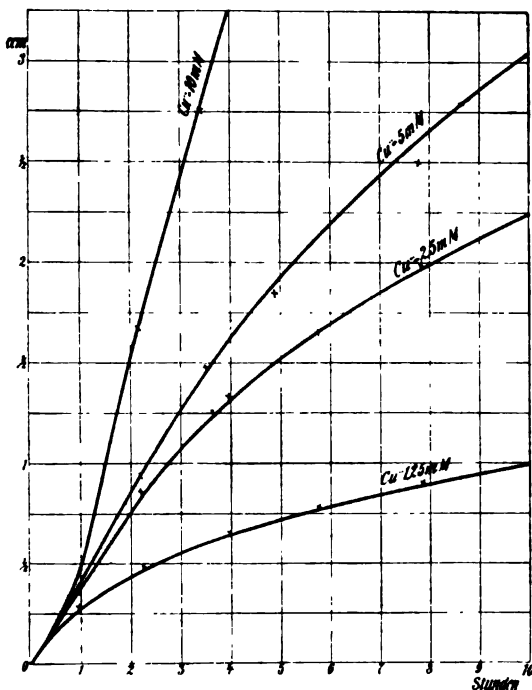


Fig. 6.

Tabelle 25.

$(\text{Cu}^{++}) = 5 \text{ m/Mol im Liter}$

Stunden	KMnO_4	Summe
0.9	0.38	0.38
2.2	0.55	0.93
3.5	0.54	1.47
4.85	0.37	1.84
6.4	0.46	2.30
7.75	0.20	2.50
8.6	0.28	2.78

Tabelle 26.

$(\text{Cu}^{++}) = 10 \text{ m/Mol im Liter}$

Stunden	KMnO_4	Summe
0.85	0.38	0.38
2.15	1.28	1.66
3.4	1.09	2.75
4.85	1.07	3.82
6.35	0.52	4.34
7.75	0.58	4.92
8.55	0.32	5.24

Aus den letzten drei Versuchsreihen geht deutlich hervor, daß in erster Annäherung die Reaktionsgeschwindigkeit einerseits der Kupferkonzentration, andererseits der Vanadinkonzentration direkt proportional ist, dagegen praktisch unabhängig von der Silberkonzentration.

Geht man nun aber mit der Silberkonzentration herunter, so

nimmt man eine Anfangsbeschleunigung, d. h. eine Anfangsperiode geringer Geschwindigkeit wahr.

Die Lösungen enthielten:

(Ag⁺) = 10 m/Mol im Liter

(V⁺⁺⁺) = 20 " " "

(H₂SO₄) = 1 Mol " "

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 27.

(Cu⁺⁺) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
2.05	0.15	0.15
3.85	0.18	0.33
5.8	0.44	0.77
7.8	0.70	1.47
8.95	0.44	1.91

Tabelle 28.

(Cu⁺⁺) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
2.0	0.25	0.25
3.8	1.01	1.26
5.75	0.86	2.12
7.8	0.86	2.98
8.95	0.77	3.75

Tabelle 29.

(Cu⁺⁺) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.05	0.20	0.20
2.3	0.34	0.54
3.75	1.23	1.77
5.45	1.29	3.06
6.55	1.10	4.16
7.7	0.78	4.94
8.9	0.80	5.74

Tabelle 30.

(Cu⁺⁺) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.0	0.22	0.22
2.25	0.67	0.89
3.7	3.02	3.91
5.45	3.90	7.81
6.55	2.19	10.00
7.7	1.80	11.80
8.9	2.00	13.80

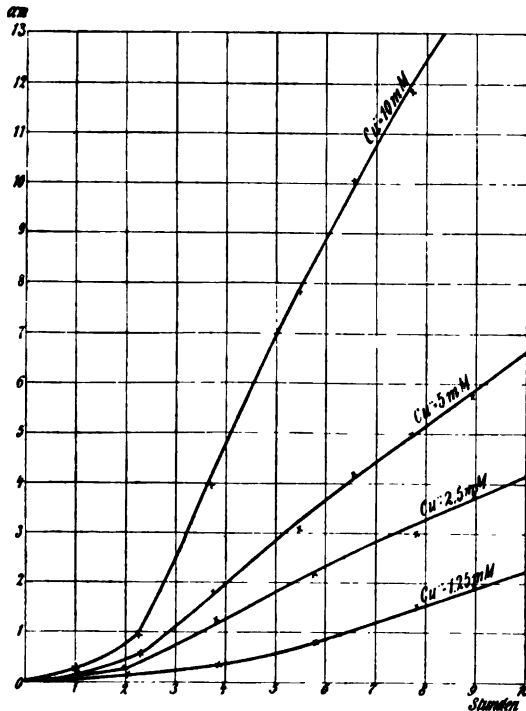


Fig. 7.

Die Lösungen enthielten:

(Ag⁺) = 5 m/Mol im Liter

(V⁺⁺⁺) = 20 " " "

(H₂SO₄) = 1 Mol " "

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 31.

(Cu⁺⁺) = 1.25 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
2.3	0.24	0.24
3.45	0.26	0.50
5.15	0.31	0.81
6.55	0.29	1.10
7.6	0.29	1.39
8.75	0.27	1.66
10.0	0.28	1.94

Tabelle 32.

(Cu⁺⁺) = 2.5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
2.25	0.38	0.38
3.45	0.68	1.06
5.15	0.75	1.81
6.55	0.66	2.47
7.55	0.43	2.90
8.75	0.54	3.44
10.0	0.46	3.90

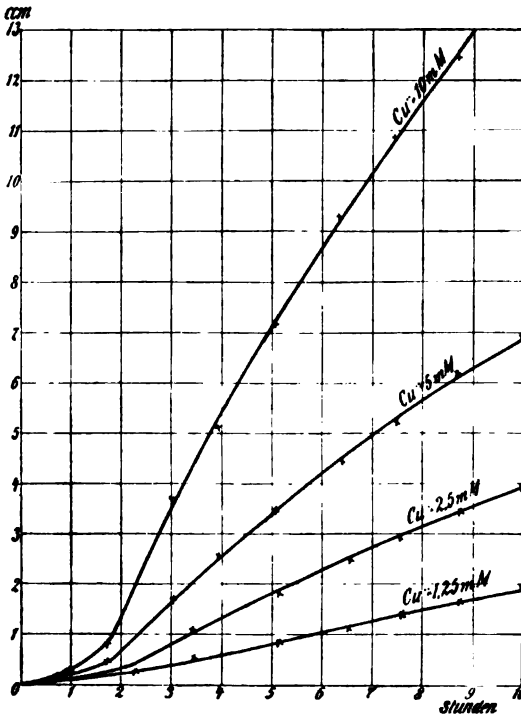


Fig. 8.

Tabelle 33.

(Cu⁺⁺) = 5 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.75	0.44	0.44
3.05	1.24	1.68
3.95	0.84	2.52
5.1	0.92	3.44
6.4	1.02	4.46
7.5	0.77	5.23
8.7	0.96	6.19
10.0	0.71	6.90

Tabelle 34.

(Cu⁺⁺) = 10 m/Mol im Liter

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.75	0.77	0.77
3.00	2.92	3.69
3.95	1.40	5.09
5.05	2.07	7.16
6.35	2.14	9.30
7.45	1.55	10.85
8.7	1.62	12.47
10.05	1.62	14.09

Die Lösungen enthielten:

(Ag⁺) = 2.5 m/Mol im Liter

(V⁺⁺⁺) = 20 „ „ „

(H₂SO₄) = 1 Mol „ „

Kupfersulfat zuletzt zugesetzt.

Tabelle 35.

(Cu ⁺⁺) = 1.25 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
2.6	0.19	0.19
3.65	0.21	0.40
5.15	0.29	0.69
6.15	0.30	0.99
7.15	0.24	1.23
9.6	0.59	1.82

Tabelle 36.

(Cu ⁺⁺) = 2.5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
2.55	0.36	0.36
3.6	0.44	0.80
5.1	0.66	1.46
6.15	0.51	1.97
7.1	0.43	2.40
9.6	0.82	3.22

Tabelle 37.

(Cu ⁺⁺) = 5 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
1.6	0.23	0.23
2.5	0.23	0.46
3.55	0.75	1.21
5.05	1.29	2.50
6.1	1.02	3.52
7.4	0.96	4.48
8.45	0.61	5.09
9.6	0.80	5.89

Tabelle 38.

(Cu ⁺⁺) = 10 m/Mol im Liter		
Stunden	KMnO ₄	Summe
1.55	0.36	0.36
2.45	2.01	2.37
3.5	1.97	4.34
5.05	2.10	6.44
6.1	1.37	7.81
7.35	1.72	9.53
8.45	0.53	10.06
9.6	0.55	10.61

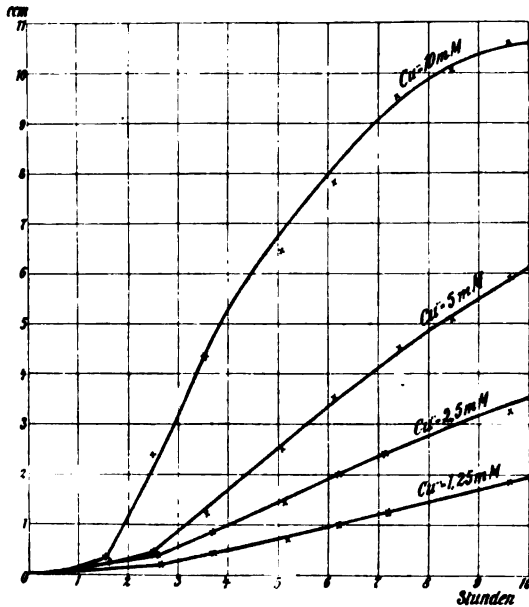
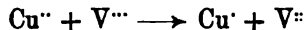
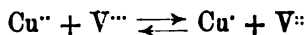


Fig. 9.

Aus den vorher stehenden Tabellen geht unverkennbar hervor, daß bei Verminderung der Silberkonzentration eine Anfangsbeschleunigung eintritt, die mit wachsender Verdünnung des Silbers zunimmt. Die einfachste Erklärung für diese Anfangsbeschleunigung wäre die Annahme, daß die Reaktion:



nicht momentan ist, so daß eine gewisse Zeit vergeht, ehe das stationäre Gleichgewicht:



sich einstellt.

Wenn diese Annahme richtig ist, so würde die Reihenfolge des Vermischens maßgebend sein für die Entstehung dieser Periode der

Anfangsbeschleunigung: sie müßte vollständig verschwinden, ja in ihr Gegenteil verwandelt werden, wenn Vanadin- und Kupfersalz vorher vermischt werden und Zeit haben sich ins Gleichgewicht zu setzen. Daher wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt, bei denen zwei der drei Bestandteile einige Stunden vor dem Zusatz des dritten vermischt wurden.

Die Lösungen enthielten:

(Ag') = 10 m/Mol im Liter
 (V''') = 20 " " "
 (Cu'') = 10 " " "
 (H₂SO₄) = 1 Mol " "

Tabelle 39.

Das Silbersulfat und Kupfersulfat wurden 4 1/2 Stunden vor dem Zusatz des Vanadins vermischt

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.4	0.42	0.42
2.5	3.69	4.11
3.4	3.02	7.13
4.4	2.63	9.76

Tabelle 40.

Das Vanadinsulfat und Kupfersulfat wurden 4 1/2 Stunden vor dem Zusatz des Silbers vermischt

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.4	0.40	0.40
2.45	3.55	3.95
3.35	2.50	6.45
4.3	2.11	8.56

Die Lösungen enthielten: (Ag') = 5 m/Mol im Liter, sonst waren die Konzentrationen wie oben.

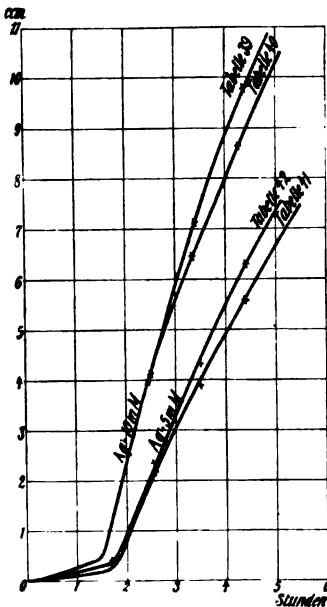


Fig. 10.

Tabelle 41.

Das Silbersulfat und Kupfersulfat wurden 4 1/2 Stunden vor dem Zusatz des Vanadins vermischt

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.75	0.30	0.30
2.55	1.88	2.18
3.5	1.73	3.91
4.4	1.66	5.57

Tabelle 42.

Das Vanadinsulfat und Kupfersulfat wurden 4 1/2 Stunden vor dem Zusatz des Silbersulfats vermischt

Stunden	KMnO ₄	Summe
1.7	0.41	0.41
2.55	1.95	2.36
3.5	2.01	4.37
4.4	2.28	6.65

Die Übereinstimmung der 4 letzten Tabellen kann als genügend befriedigend betrachtet werden; sie zeigen, daß das Eintreten der Anfangsbeschleunigung unabhängig ist von der Reihenfolge des Vermischens. Daraus ist klar, daß die Anfangsbeschleunigung nicht auf die Einstellung des Gleichgewichts:



zurückzuführen ist. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß sich bei dem Silber ein Gleichgewicht einstellt, sei es durch die Entstehung von kolloidalem Silber, sei es durch die Bildung von Argentoion. Gewissermaßen als Bestätigung hierfür dient die Tatsache, daß, wenn man als Katalysator Kupfersulfat verwendet, das ausgeschiedene Silber ganz schwarz und amorph aussieht, daß aber bei Verwendung von Eisensulfat als Katalysator das erhaltene Silber einen grauweißen, deutlich kristallinen Niederschlag bildet, wobei keinerlei Anfangsbeschleunigung zu beobachten ist.

Auch bei der Versilberung von Glas auf nassem Wege, wobei amorphes Silber ausgeschieden werden muß, wirken bekanntlich¹ kleine Kupfermengen begünstigend. Auch die von STAS beobachtete Begünstigung der Reaktion zwischen Silbersalzen und Sulfiten durch Kupfer gehört vielleicht hierher.²

Daß diese Anfangsbeschleunigung der Reaktion und die amorphe Ausscheidung des Silbers für die Anwesenheit von Kupfer charakteristisch ist, geht auch aus einigen Versuchen hervor, die noch mit Eisensalz als Katalysator angestellt wurden und die keinen Einfluß der Reihenfolge auf die Geschwindigkeit der Reaktion und auf die Struktur des ausgeschiedenen Silbers ergaben. Die Lösungen enthielten:

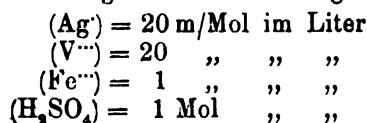


Tabelle 43.

Ein Gemisch von Silber- und Vanadinsulfat mit Eisensulfat versetzt

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.47	2.43	2.43
0.85	2.90	5.33
1.50	2.45	7.78
2.05	2.20	9.98
2.60	1.96	11.94
3.15	2.20	14.14

Tabelle 44.

Ein Gemisch von Silber- und Eisensulfat mit Vanadinsulfat versetzt

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.47	2.08	2.08
1.00	3.07	5.15
1.62	2.98	8.13
2.17	2.90	11.03
2.77	1.96	12.99
3.25	2.44	15.43

¹ VIGNON, *Bull. Soc. Chim.* (3), 29. 515.

² Vergl. S. 369 und 378.

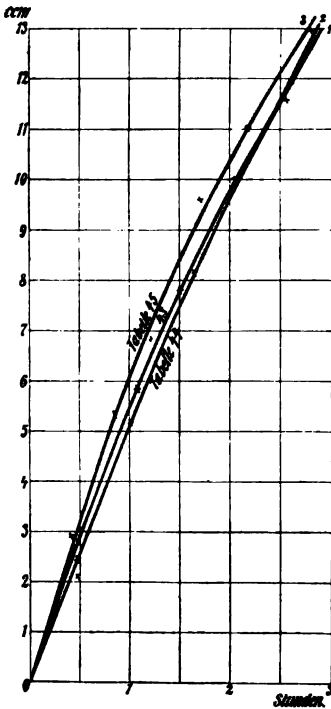


Fig. 11.

Tabelle 45.

Ein Gemisch von Vanadin- und Eisensulfat
mit Silber-sulfat versetzt

Stunden	KMnO ₄	Summe
0.43	2.94	2.94
1.07	2.89	5.83
1.70	3.77	9.60
2.25	2.02	11.62
2.81	1.91	13.53
3.33	1.70	15.23

7. Zusammenfassung.

Es wurde eine bequeme Methode zur elektrolytischen Darstellung der Vanadisalze ausgearbeitet.

Es wurde das elektromotorische Verhalten gelöster Vanadinsalze in verschiedenen Oxydationsstufen untersucht.

Es wurde qualitativ das Verhalten der Vanadinsalze zu verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmitteln, sowie zu Bikarbonatlösungen untersucht.

Es wurde quantitativ die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Vanadi- und Silber-sulfat, sowie der katalytische Einfluss von Eisen- und Kupfersalzen auf diese Reaktion untersucht.

Bei Gegenwart von Kupfersalzen wird in dieser Reaktion eine Anfangsbeschleunigung beobachtet, die mit einer amorphen Ausscheidung des Silbers Hand in Hand geht.

Es wurden die qualitativen Methoden zum Nachweis von Vanadi- und Vanadoverbindungen kritisch besprochen.

Vorliegende Untersuchung wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung und unter der Leitung des Herrn Professor Luther ausgeführt, dem ich hierfür meinen besten Dank aussprechen möchte.

Leipzig, Physikalisch-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1907.

Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen.

Von

E. RIMBACH und C. NEIZERT.

Die Neigung der Molybdänsäure, mit anderen Säuren, anorganischer wie organischer Natur, zu Molekularkomplexen zusammenzutreten, ist vielfach nachgewiesen. Teils sind diese komplexen Verbindungen als wohl definierte, krystallisierbare Körper isolierbar, so Phosphormolybdänsäure, Arsenmolybdänsäure, teils läßt sich ihr Vorhandensein in der Lösung aus der Änderung gewisser Eigenschaften derselben erschließen. Hierhin gehören die großen Drehungssteigerungen optisch-aktiver Oxysäuren durch Molybdänsäureverbindungen, die zuerst von GERNEZ an Weinsäure und Äpfelsäure studiert und später von anderen auch bei weiteren Oxysäuren aufgefunden wurden. Diese Drehungssteigerungen schreibt man eben der Bildung von Molekularkomplexen zu und es liegt weiter nahe, als Grund für ihr Entstehen das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxylgruppe in den betreffenden organischen Säuren anzusehen, durch die in irgend einer Weise der Molybdänsäurerest mit dem Rest der Oxysäuren verkettet wird. Trifft dies zu, so muß die Komplexbildung ausbleiben, wenn statt der Oxysäure die entsprechende nicht hydroxylierte Säure mit der Molybdänsäure zusammengebracht wird. An einer Prüfung in dieser Richtung fehlt es jedoch unseres Wissens bislang und es sollen deswegen im nachstehenden einige einschlägige Beobachtungen mitgeteilt werden.

Eine Messung der optischen Aktivität kommt hierbei natürlich nicht in Frage, denn sie geht den nicht hydroxylierten Säuren ab; wir haben deswegen die in Gemischen aus Molybdänsäure und den betreffenden Säuren eintretende Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Ein Entstehen von Komplexen wird die Leitfähigkeit des Gemisches gegenüber der seiner Komponenten jeden-

falls ändern, sei es, daß durch die Komplexbildung die Ionenzahl sich vermindert, sei es, daß der Dissoziationsgrad der neu auftretenden komplexen Säuren ein anderer, größerer oder kleinerer, sein wird als der ihrer Komponenten. Einige Versuche nach dieser Richtung sind bereits von ROSENHEIM und BERTHEIM¹ angestellt worden; sie fanden in Gemischen von Molybdänsäure mit Weinsäure und Äpfelsäure die Leitfähigkeit stark ansteigend, in solchen mit Oxalsäure und Jodsäure stark vermindert, einen Zusatz von Essigsäure und Borsäure endlich ohne besonderen Einfluss. Hierzu ist aber zu bemerken, daß in solchen Säuremischungen eine Leitfähigkeitsänderung auch ohne Komplexbildung dadurch möglich bez. sehr wahrscheinlich ist, daß gemäß den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes durch das Mischen der Dissoziationsgrad der einzelnen Säuren eine Verschiebung erfährt. ARRHENIUS² hat diese Frage eingehend behandelt und gleichzeitig theoretisch wie experimentell dargetan, daß eine Änderung dieser Art im Gemisch nur dann ausbleibt, wenn beide Lösungen gegeneinander „isohydrisch“ sind, d. h. die Menge des in der Volumeneinheit abgespaltenen Wasserstoffions in beiden die gleiche ist. Für Versuche der in Frage stehenden Art sind dagegen, worauf HOFMANN³ zuerst aufmerksam machte, nur isohydrische Lösungen verwendbar, und die nachstehend beschriebenen Messungen sind daher in dieser Weise angeordnet.

Versuchsanordnung.

Das krystallisierte gelbe Dihydrat $\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches durch gutes Waschen und Stehenlassen über Ätzkalk von Salpetersäure befreit war, wurde in heißem Wasser gelöst. Die Löslichkeit des Dihydrats ist bei mittlerer Temperatur nicht groß — nach den Messungen von ROSENHEIM und BERTHEIM⁴ löst ein Liter Wasser bei 18° 1.065 g —, aber die Löslichkeitskurve steigt mit der Temperatur stark an und die heiß gewonnenen Lösungen neigen beim Abkühlen stark zur Übersättigung. Man erhält so auch bei mittlerer Temperatur viel stärkere Lösungen⁵, die wochenlang unver-

¹ ROSENHEIM und BERTHEIM, *Z. anorg. Chem.* 34 (1908), 441.

² ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1889), 284.

³ HOFMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 45 (1903), 584.

⁴ ROSENHEIM und BERTHEIM, l. c. S. 430.

⁵ ROSENHEIM und BERTHEIM erhielten einmal eine Lösung von über 40 g MoO_3 im Liter bei mittlerer Temperatur; die stärkste von uns erzielte enthielt unter diesen Umständen ca. 23 g MoO_3 .

ändert bleiben. Der Gehalt solcher Lösungen wurde durch Analyse genau bestimmt und aus ihnen die übrigen durch Verdünnen bereitet; die in den Tabellen angegebenen Gehalte beziehen sich stets auf wasserfreie Molybdänsäure, MoO_3 .

Die Einstellung auf Isohydrie erfolgte so, daß man durch mehrfaches Hin- und Herprobieren zunächst eine Säurelösung α herstellte, die beim Mischen mit einer Bezugssäurelösung, meist Salzsäure, in verschiedenen Volumverhältnissen¹ keine nennenswerte Änderung des Leitvermögens mehr erfuhr. Weiter wurde unter Benutzung der gleichen Bezugslösung auch eine Molybdänsäurelösung α von gleichen Eigenschaften gewonnen; alsdann waren α und α sowohl mit der Bezugslösung isohydrisch wie unter sich. Die Richtigkeit dieses Schlusses folgt aus der Theorie und ist von ARRHENIUS² auch experimentell bewiesen worden. Als Beispiel des Verfahrens, gleichzeitig zur Beurteilung der auftretenden Differenzen, diene die Einstellung einer Arsensäurelösung bez. Molybdänsäurelösung auf Isohydrie.

Einzellösungen.

	Konzentration im Liter	κ
Arsensäure (α)	15.8 g H_3AsO_4	0.008440
Salzsäure (β)	$\frac{1}{44}$ mol HCl	0.009235
Molybdänsäure (α)	12.12 g MoO_3	0.007098

Gemische.

Arsensäure und Salzsäure.

Volumina im Gemisch	κ gefunden	κ berechnet	Δ in %
1 (α) + 1 (β)	0.008770	0.008837	−0.76
1 (α) + 2 (β)	0.008989	0.008970	−0.35
2 (α) + 1 (β)	0.008631	0.008705	−0.84

Molybdänsäure und Salzsäure.

Volumina im Gemisch	κ gefunden	κ berechnet	Δ in %
1 (α) + 1 (β)	0.008123	0.008167	−0.53
1 (α) + 2 (β)	0.008497	0.008523	−0.31
2 (α) + 1 (β)	0.008620	0.008701	−0.93

¹ Über die Notwendigkeit, das Volumverhältnis zu variieren, vgl. HOFMANN, l. c. S. 588.

² ARRHENIUS, *Wied. Ann.* 30 (1887), 54.

Der Wert $\Delta = 100 \cdot \frac{x_{\text{gef.}} - x_{\text{ber.}}}{x_{\text{ber.}}}$ bleibt hier, wie bei den anderen Einstellungen auf Isohydrie, deren Einzelheiten in den folgenden Tabellen weggelassen sind, innerhalb der Bruchteile eines Prozentes; nur um diese kleinen, meist in die Versuchsfehlergrenzen fallenden Größen weichen die beobachteten Leitfähigkeiten der Gemische von den nach der Mischungsregel berechneten ab. — Die angegebenen Zahlenwerte der spezifischen Leitfähigkeiten x bedeuten reziproke Ohms; sie beziehen sich sämtlich auf 25° C und sind in üblicher Weise nach der Wechselstrommethode unter Abzug der Leitfähigkeit des Lösungswassers ermittelt.

Messungsergebnisse.

Einzellösungen			Gemische			
Isohydrisch	Konzentration im Liter	x	Volum. im Gemisch	x gefund.	x berechn.	Δ in %
Essigsäure CH_3COOH und Glykolsäure $\text{CH}_2\text{OH.COOH}$.						
Essigsäure (a)	285 g	0.002238	1 (a) + 1 (b)	0.003410	0.003689	— 6.3
Salzsäure	$\frac{1}{100}$ mol	0.004736	1 (a) + 2 (b)	0.003775	0.004106	— 8.6
Molybdänsäure (b)	5.78 g	0.005040	2 (a) + 1 (b)	0.002874	0.003172	— 9.5
Glykolsäure (a)	40.56 g	0.003583	1 (a) + 1 (b)	0.009027	0.003744	+ 141
Salzsäure	$\frac{1}{96}$ mol	0.004142	1 (a) + 2 (b)	0.009567	0.003798	+ 152
Molybdänsäure (b)	4.82 g	0.003905	2 (a) + 1 (b)	0.007416	0.003690	+ 101
Phenyllessigsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ und Mandelsäure $\text{CH.OH.C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.						
Phenyllessigsäure (a)	gesättigte Lsg. t_m	0.000726	1 (a) + 1 (b)	0.000993	0.001057	— 6.0
Salzsäure	$\frac{1}{57.5}$ mol	0.000853	2 (a) + 1 (b)	0.000839	0.000946	— 11.4
Molybdänsäure (b)	1.01 g	0.001388	1 (a) + 2 (b)	0.001071	0.001167	— 8.2
Mandelsäure (a)	85 g	0.004695	1 (a) + 1 (b)	0.020806	0.005544	+ 277
Salzsäure	0.0164 mol	0.006743	1 (a) + 2 (b)	0.024785	0.005822	+ 325
Molybdänsäure (b)	9.43 g	0.006393	2 (a) + 1 (b)	0.014942	0.005261	+ 182
Propionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ und Milchsäure $\text{CH}_3\text{CHOH.COOH}$.						
Propionsäure (a)	222 g	0.003624	1 (a) + 1 (b)	0.006294	0.005103	+ 23.3
Salzsäure	$\frac{1}{48}$ mol	0.008378	1 (a) + 2 (b)	0.006464	0.005596	+ 15.5
Molybdänsäure (b)	11.56 g	0.006582	2 (a) + 1 (b)	0.005345	0.004610	+ 15.9
Milchsäure (a)	113.6 g	0.005367	1 (a) + 1 (b)	0.018127	0.005975	+ 203
Salzsäure	$\frac{1}{48}$ mol	0.008378	1 (a) + 2 (b)	0.020787	0.006177	+ 237
Molybdänsäure (b)	11.56 g	0.006582	2 (a) + 1 (b)	0.013749	0.005772	+ 138.2

Einzellösungen			Gemische			
Isohydriſch	Konzentration im Liter	x	Volum. im Gemisch	x gefund.	berechn.	Δ in %

Bernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, Äpfelsäure $\text{CH}_3\text{OHCH}_2(\text{COOH})_2$ und
Weinsäure $\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}(\text{COOH})_2$.

Bernsteinsäure (a)	gesättigte Lösg. t_m	0.002050	1 (a) + 1 (b)	0.001702	0.001837	- 7.3
Salzsäure	$\frac{1}{355}$ mol	0.001899	1 (a) + 2 (b)	0.001632	0.001766	- 7.6
Molybdänsäure (b)	1.32 g	0.001624	2 (a) + 1 (b)	0.001847	0.001908	- 3.2
Äpfelsäure (a)	170 g	0.006456	1 (a) + 1 (b)	0.021278	0.006777	+ 214
Salzsäure	$\frac{1}{44}$ mol	0.009235	1 (a) + 2 (b)	0.025914	0.006894	+ 276
Molybdänsäure (b)	12.12 g	0.007098	2 (a) + 5 (b)	0.026327	0.006915	+ 281
Weinsäure (y)	75 g	0.008187	1 (y) + 1 (d)	0.038963	0.009262	+ 321
Salzsäure	$\frac{1}{33}$ mol	0.012600	4 (y) + 1 (d)	0.021311	0.008617	+ 147
Molybdänsäure (d)	22.78 g	0.010338				

Tricarballoylsäure $(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{COOH})_3$ und Zitronensäure $(\text{CH}_2)_3\text{COH}(\text{COOH})_3$.

Tricarballoylsäure (a)	69.77 g	0.008610	1 (a) + 1 (b)	0.008369	0.008758	- 10.4
Salzsäure	$\frac{1}{96}$ mol	0.004142	1 (a) + 2 (b)	0.008479	0.008807	- 8.6
Molybdänsäure (b)	4.82 g	0.003905	2 (a) + 1 (b)	0.003189	0.003708	- 14.2
Zitronensäure (a)	90.12 g	0.006412	1 (a) + 1 (b)	0.016927	0.006497	+ 161
Salzsäure	$\frac{1}{48}$ mol	0.008378	1 (a) + 2 (b)	0.018813	0.006525	+ 188
Molybdänsäure (b)	11.56 g	0.006582	2 (a) + 1 (b)	0.013734	0.006469	+ 112

Chinasäure $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\cdot\text{COOH}$.

Chinasäure (a)	54 g	0.008734	1 (a) + 1 (b)	0.013640	0.004647	+ 194
Salzsäure	$\frac{1}{100}$ mol	0.004966	2 (a) + 1 (b)	0.009932	0.004342	+ 129
Molybdänsäure (b)	5.51 g	0.005560	1 (a) + 2 (b)	0.017339	0.004951	+ 250

Oxalsäure $(\text{COOH})_2$.

Oxalsäure (a)	3.15 g (w. fr.)	0.007634	1 (a) + 1 (b)	0.006637	0.007866	- 9.9
Salzsäure	$\frac{1}{44}$ mol	0.009235	1 (a) + 5 (b)	0.006965	0.007188	- 3.1
Molybdänsäure (b)	12.12 g	0.007098	5 (a) + 2 (b)	0.006764	0.007481	- 9.6

Hieran mögen noch einige Messungen an anorganischen Säuren
angeschlossen werden.

Einzellösungen			Gemische			
Isohydrisch	Konzentration im Liter	α	Volum. im Gemisch	α gefund.	β berechn.	β in %
Phosphorsäure H_3PO_4 .						
Phosphorsäure (a)	4.44 g	0.008608	1 (a) + 1 (b)	0.010237	0.007353	+ 30.4
Salzsäure	$\frac{1}{44}$ mol	0.009235	1 (a) + 2 (b)	0.009721	0.007602	+ 30.5
Molybdänsäure (b)	12.12 g	0.007098	1 (a) + 3 (b)	0.009408	0.007476	+ 25.8
Arsensäure H_3AsO_4 .						
Arsensäure (a)	ca. 15.8 g	0.008440	1 (a) + 1 (b)	0.010999	0.007769	+ 41.6
Salzsäure	$\frac{1}{44}$ mol	0.009235	2 (a) + 1 (b)	0.009890	0.007993	+ 23.6
Molybdänsäure (b)	12.12 g	0.007098	3 (a) + 1 (b)	0.009286	0.008105	+ 14.8
Borsäure $B(OH)_3$.						
Borsäure (a)	ges. Lsg. t_m	0.000190	1 (a) + 1 (b)	0.000126	0.000153	- 17
Salzsäure	$\frac{1}{4400}$ mol	0.000062	1 (a) + 2 (b)	0.000114	0.000140	- 18
Molybdänsäure (b)	0.0606 g	0.000115	2 (a) + 1 (b)	0.000153	0.000115	- 7
Jodsäure HJO_3 .						
Jodsäure (a)	4.5 g	0.009147	1 (a) + 1 (b)	0.007426	0.008123	- 8.6
Salzsäure	$\frac{1}{44}$ mol	0.009235	1 (a) + 2 (b)	0.006847	0.007781	- 12.1
Molybdänsäure (b)	12.12 g	0.007098	1 (a) + 3 (b)	0.007119	0.007611	- 6.5

Bis dahin hatte Salzsäure stets als Bezugsflüssigkeit gedient. Denn von vornherein war anzunehmen, daß sie mit den in Betracht kommenden Säuren keine Komplexe bilden würde und diese Annahme hatte sich im Laufe der Messungen bei jeder einzelnen Säure dadurch bewahrheiten lassen, daß nach mit Salzsäure erfolgter Einstellung auf Isohydrie eine nachträgliche Variation des Mischungsverhältnisses niemals eine Änderung des Leitvermögens hervorrief. Bei der Prüfung der Chromsäure auf Komplexbildung mit Molybdänsäure war Salzsäure jedoch unverwendbar. Denn sie bildet mit Chromsäure bekanntlich Chlorchromsäure und es haben sich, wenigstens in stärkeren Konzentrationen, bei diesem Säurepaar tatsächlich Leitfähigkeitsänderungen nachweisen lassen.¹ Wir griffen daher zur Salpetersäure und geben, zum Beweis ihrer Brauchbarkeit, nachstehend gleichzeitig auch die bei der Einstellung auf Isohydrie erhaltenen Zahlenwerte.

¹ HOFMANN, l. c. S. 587.

Isohydriche Einzellösungen.

	Konzentration im Liter	α
Chromsäure CrO_3	3.6 g	0.012513
Salpetersäure HNO_3	1.29 g	0.008139
Molybdänsäure MoO_3	12.12 g	0.007098

Beweis für die Isohydrie der Einzellösungen.

Chromsäure (a) und Salpetersäure (b).

Volumina im Gemisch	gefunden	α berechnet	Δ in %
1 (a) + 1 (b)	0.010318	0.010326	+0.1
1 (a) + 2 (b)	0.009550	0.009597	-0.5
2 (a) + 1 (b)	0.011057	0.011055	+0.02

Molybdänsäure (a) und Salpetersäure (b).

Volumina im Gemisch	gefunden	α berechnet	Δ in %
1 (a) + 1 (b)	0.007643	0.007619	+0.3
1 (a) + 2 (b)	0.007800	0.007792	+0.1
2 (a) + 1 (b)	0.007448	0.007445	+0.04

Mischungen von Chromsäure und Molybdänsäure.

Chromsäure + Molybdänsäure			α		Δ
Vol.	Vol.	gefunden	berechnet	in %	
1	+	1	0.008758	0.009805	-10.7
1	+	2	0.008081	0.008908	-9.2
2	+	1	0.009345	0.010708	-12.8

Aus nachstehenden Zahlen ergibt sich zunächst, daß bei sämtlichen Oxyssäuren, aktiven wie inaktiven, nach dem Mischen mit Molybdänsäure sehr hohe, unter Umständen 300 % des Wertes übersteigende Leitfähigkeitsänderungen eintreten, und zwar ausnahmslos in positivem Sinne, im Sinne der Zunahme des Leitvermögens. Steigerungen im gleichen Sinne, wenn auch nicht so hohe, bis zu 40 %, weisen weiter solche anorganischen Säuren auf, wie Phosphorsäure und Arsensäure, bei denen Komplexbildung mit Molybdänsäure außer Frage steht. Die entstehenden komplexen Molybdänsäuren sind also in den untersuchten Fällen alle bedeutend stärker dissoziiert, als die Komponenten, aus denen sie hervorgehen.

Setzt man an Stelle der Oxyssäuren nun die entsprechenden nicht hydroxylierten Säuren, so bleibt auch bei diesen das Leitvermögen beim Mischen isohydrischer Lösungen durchaus nicht unverändert, aber diese Änderungen sind verhältnismässig klein, durchschnittlich 10 % nicht übersteigend und sie verlaufen sämtlich (mit Ausnahme der Propionsäure¹ in negativem Sinne, im Sinne der Leitfähigkeitsabnahme. Analoge kleine negative Änderungen finden sich dann auch bei anorganischen Säuren wie Borsäure, Jodsäure und Chromsäure, von denen bis jetzt auf anderem Wege die Existenz komplexer Verbindungen mit Molybdänsäure nicht nachgewiesen worden ist.

Sollen nun auch diese kleinen negativen Änderungen als Zeichen einer Komplexbildung in der Lösung angesehen werden? Die Methode selbst beantwortet die Frage unmittelbar nicht, denn es ist ja nicht ausgeschlossen, daß die entstehenden neuen Körper auch einmal eine geringere Dissoziation aufweisen könnten als ihre Komponenten. Aber manches spricht doch gegen die Annahme einer Komplexbildung in diesen Fällen. Denn es müßte dann Molybdänsäure mit allen möglichen Säuren ohne Ausnahme Komplexe eingehen, und dies ist wenig wahrscheinlich, und weiter halten sich auch diese kleinen negativen Änderungen innerhalb derselben Größenordnung, während bei Komplexbildung und der sehr verschiedenen Natur der benutzten Säuren gerade das Gegenteil, grössere Schwankungen, nach oben oder unten, vorauszusehen wäre. Es scheint uns danach näherliegend, diese kleinen Leitfähigkeitsabnahmen in den Gemischen isohydrischer Säurelösungen auf eine durch den Zusatz der zweiten Säure hervorgerufene Vermehrung der Ionenreibung zurückzuführen. Beimengung eines Nichtelektrolyten, wie Zucker u. s. f. zu einer Elektrolytlösung läßt bekanntlich stets, aus dem genannten Grunde, die Leitfähigkeit zurückgehen²; in dieser Weise würden dann hier die undissoziierten Molekeln der schwachen Zusatzsäuren wirken, während die eigentliche Einstellung auf Isohydrie, da hierzu nur die starke Salz- bzw. Salpetersäure benutzt werden, von solchen Störungen frei bliebe. Zur endgültigen Entscheidung über diese Frage bedarf es noch weiterer Vermehrung

¹ Die auffällige Ausnahme entspringt vielleicht einer Unreinheit des Präparats und verlangt weitere Prüfung.

² Vergl. u. a. ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 487. RIMBACH und WEBER, *Zeitschr. phys. Chem.* 51, 476.

des Beobachtungsmateriales. Deutet man aber vorläufig einmal die kleinen Leitfähigkeitsabnahmen gleicher Größenordnung im angegebenen Sinne, so würden lediglich Oxysäuren die Fähigkeit besitzen, mit Molybdänsäure in verdünnteren Lösungen in komplexe Bindung einzutreten, hingegen würde beispielsweise Oxalsäure mit Molybdänsäure in verdünnter Lösung keine Komplexe bilden, und die von PÉCHARD¹ und von ROSENHEIM und BERTHEIM² beschriebenen Oxalomolybdänsäuren wären ein Produkt des Krystallisationsprozesses oder beständen allenfalls nur in konzentrierterer Lösung.

¹ PÉCHARD, *Compt. rend.* 108 (1889), 1052.

² ROSENHEIM und BERTHEIM, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 436.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1907.

Über einige Verbindungen des Iridiums.

Von

E. RIMBACH und F. KORTEN.

Gelegentlich einer Arbeit über Iridiumkörper sind von uns einige Verbindungen dieses Metalls neu hergestellt, andere bereits bekannte einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Nachstehend folgen diese Beobachtungen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, die sich zunächst auf Verbindungen des

Vierwertigen Iridiums

erstreckten, diente gut krystallisierter Iridiumsalmiak, $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, mit einem Metallgehalt von 43.68 % (ber. 43.71 % Ir)¹, der mit Ausnahme einer geringen, nur durch Umwandlung in komplexes Cyanid (s. unten) auffindbaren Spur Platin keinerlei andere Verunreinigungen erkennen liefs.

Über die Löslichkeit des Iridiumsalmiaks in Wasser findet sich in der Literatur nur eine ältere Angabe von VAUQUELIN², derzufolge ein Teil sich in 20 Teilen Wasser lösen soll. Die Zahl erscheint von vornherein zweifelhaft und wir haben, da eine genaue Kenntnis der Löslichkeit dieses wichtigen Ausgangsmateriales schon für präparative Zwecke nützlich ist, hierüber einige Versuche angestellt.

¹ Die Wägung des Iridiums hier und später erfolgte stets als Metall. Häufig genügte blofses Glühen des behufs späteren Auswaschens im ROSE-Tiegel oder ALLIHNschen Röhrchen befindlichen Salzes im Wasserstoff-Kohlensäurestrom nach SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11 (1878), 1767. Manche Salze wurden vorteilhaft durch Glühen mit krystallisierter Oxalsäure zersetzt. Versuche, das Metall auf nassem Wege abzuscheiden, durch Natriumformiat oder elektrolytisch, lieferten wenig befriedigende Resultate.

² VAUQUELIN, *Ann. chim.* 89 (1814), 228.

Löslichkeit von $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Nr.	t in °	Von 100 Gew.-Teilen Wasser gelöst Gew.-T. $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ S	In 100 Gew.-T. Lösg. enthalten Gew.-T. $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ P	P berechnet nach (1)
1	14.4	0.699	0.694	0.705
2	26.8	0.905	0.899	0.860
3	39.4	1.226	1.124	1.147
4	52.2	1.608	1.583	1.561
5	61.2	2.130	2.068	1.933
6	69.3	2.824	2.746	2.320

$$P = 0.680 + 0.0004 t (t - 10) \quad (1)$$

Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde erzielt durch mehrstündiges starkes Schütteln von einem Überschufs des feingepulverten Salzes mit ca. 150 ccm Wasser in einem grossen, durch Thermoregulator auf Zehntelgrade konstant gehaltenen Wasserbade. Die gelöste Salzmenge ergab sich aus dem bei 100° getrockneten Eindampfrückstand von ca. 30–40 g Lösung. — Wie die letzte Spalte der Tabelle dartut, ist der beobachtete Gang der Löslichkeit mit der Temperatur durch eine quadratische Interpolationsformel ziemlich befriedigend wiederzugeben.

Aus dem Iridiumsalmiak lassen sich einige Doppelchloride des vierwertigen Iridiums direkt darstellen, so das bekannte Kalium-iridiumchlorid K_2IrCl_6 durch Erhitzen mit Kalilauge bis zur Austreibung des Ammoniaks; meist jedoch bedarf es für die Gewinnung solcher Verbindungen der vorgängigen Darstellung des Iridium-tetrachlorids IrCl_4 . Einige hierzu in der Literatur angegebene Verfahren, die von Metall oder Iridiumhydroxyd ausgehen, befriedigten wenig hinsichtlich ihrer Ausbeute; am vorteilhaftesten erwies sich uns die unmittelbare Überführung des Iridiumsalmiaks auf dem alten, von VAUQUELIN¹ vorgeschlagenen Wege, durch Zersetzung des Ammoniaks im Iridiumsalmiak mittels gasförmigen Chlors. Bei ständiger Abkühlung der Flüssigkeit auf 4° ist Chlorstickstoffbildung nicht zu befürchten, und nachdem Wasser und Salzsäure unter ca. 15 mm Druck bei höchstens 40° abdestilliert sind, erhält man bei weiterem Stehen des Rückstandes über Ätzkalk fast säure-freies Tetrachlorid als glänzende, tiefbraune klingende krystallinische Masse. Die Verbindung wird meist als amorpher Körper ohne Spur von Krystallisation beschrieben; wir beobachteten unter der

¹ VAUQUELIN, *Ann. chim.* 89 (1814), 234.

oberen Kruste oft mehrere Zentimeter lange Nadeln, die allerdings an feuchter Luft rasch zu einer Flüssigkeit von der Farbe des Broms zerfließen.

Nach den Beobachtungen an den entsprechenden Platinverbindungen war zu vermuten, daß auch beim Iridium die Löslichkeit der Alkalidoppelchloride mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls sinken würde. In der Tat ist das bislang noch nicht beschriebene

Rubidium-Iridium-Chlorid IrRb_2Cl_6

so schwer löslich, daß beim Vermischen vom Iridiumtetrachlorid- und überschüssiger Rubidiumchloridlösung, die über dem sofort sich abscheidenden tiefroten Niederschlag stehende Flüssigkeit unter Umständen fast farblos wird. Das Salz bildet mikroskopische, in heißem Wasser in geringer Menge mit orangeroter Farbe sich lösende Oktaeder.

IrRb_2Cl_6	Ber.: Ir	33.45	Cl	35.20
	Gef.: Ir	32.29	Cl	35.04

Die Fähigkeit des Iridiumtetrachlorides, Salze des Typus R_2IrCl_6 zu bilden, beschränkt sich jedoch nicht auf die Chloride der stark-basischen Alkalimetalle, auch mit Chloriden viel schwächerer einwertiger Basen vereinigt es sich zu analogen Komplexen. So kristallisiert das

Iridiumpyridinchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$

aus gemischten wässerigen Lösungen von Iridiumtetrachlorid und Pyridinchlorhydrat nach einiger Zeit in schwarzen Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet einen Stich ins Grüne zeigen.

$\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$	Ber.: Ir	34.14	Cl	37.76
	Gef.: Ir	33.70	Cl	37.30

Die entsprechende Verbindung mit Anilin

Iridumanilinchlorid $\text{IrCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$

ist ebenfalls ziemlich schwer löslich. Beim Mischen von Iridiumtetrachlorid mit Anilinchlorhydratlösung ändert sich die Farbe des Gemisches rasch in tiefblaugrün und es setzt sich aus der Flüssigkeit ein feiner schwarzer Niederschlag ab, der auch unter dem

Mikroskop keinerlei krystallinische Struktur zeigt. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wird der vorher klebrige Körper pulverisierbar; seiner Zusammensetzung nach entspricht er obiger Pyridinverbindung, ist aber nicht so beständig wie diese, sondern leicht zersetzlich.

$\text{IrCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$ Ber.: Ir 32.49 Gef.: Ir 33.85.

Chloride zweiwertiger Metalle sind hingegen, soviel unsere Versuche ergaben, nicht oder nur sehr schwer mit Iridiumtetrachlorid zu krystallisierten Verbindungen zu vereinigen. Mit den Chloriden des Cadmiums und Calciums zeigten sich allerdings nach mehrwöchentlichem Stehen in konzentrierten Lösungen Andeutungen von Krystallisation, aber die erhaltenen Mengen waren äußerst geringfügig, und auch Zusätze zum Lösungsmittel änderten daran nichts.

Ebensowenig konnten wir zum

Iridiumrhodanid,

bzw. Doppelverbindungen desselben gelangen. Zahlreiche, auf das mannigfaltigste variierte, auf nassem und trockenem Wege ange stellte, von den verschiedensten Materialien und Umsetzungen ausgehende Versuche lieferten uns nie eine fassbare Rhodanverbindung. Von der Mitteilung der Einzelheiten mag daher abgesehen werden.

Über das

Iridisulfat $\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$,

findet sich in der Literatur nur die kurze, von BERZELIUS¹ her rührende Notiz, daß sich Schwefeliridium in konzentrierter Salpetersäure auflöse unter Bildung dieses Körpers. Auch ANTONY² macht dieselbe Angabe, ohne nähere Mitteilung oder Analyse. Wir haben daher diesen Körper auf die angegebene Art dargestellt. Übergießt man trockenes Schwefeliridium mit konzentrierter Salpetersäure, so tritt schon bei gelindem Erwärmen heftige Reaktion ein und beim Erkalten sondert sich ein hellbrauner flockiger Körper ab. Man ver treibt die Salpetersäure durch wiederholtes Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen und erhält so die Substanz als eine amorphe, nicht in krystallinische Form überführbare Masse, die sich in Wasser mit

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 13 (1828), 487.

² ANTONY, *Gazz. chim.* 23 I (1898), 190.

gelber Farbe löst. Sie ist, wie die Analyse zeigt, in der Tat Iridisulfat.

$\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$	Ber.: Ir 50.13	SO_4 49.87
	Gef.: Ir 49.9	SO_4 50.2

Doppelverbindungen dieses Sulfats mit Alkalisulfaten darzustellen gelang nicht. Erhitzt man jedoch den Körper oder auch eine andere Iridiumverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure eine Zeitlang zum Sieden, so ändert sich die Farbe der Lösung in tiefgrün. Schon BOISSEAUDRAN¹ erwähnt diese grüne Farbe der Kaliumsulfatschmelze. Zusätze von gelösten Alkalisulfaten zu der grünen Lösung rufen jetzt die Bildung krystallinischer grünesfärbter Niederschläge hervor, welche die Zusammensetzung der Iridiumalaune haben, von denen bis jetzt der Rubidiumalaun von MARINO² beschrieben wurde.

$\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cs}(\text{SO}_4)_2$	Gef.: Ir 35.2	SO_4 36.5	Cs 28.3
entsprechend dem Atomverhältnis Ir : SO_4 : Cs = 1 : 2.06 : 1.17.			

Analoge Verbindungen erhält man mit den Sulfaten des Rubidiums, Kaliums, Ammoniums, aber infolge der Darstellung aus stark schwefelsaurer Lösung enthalten sie stets mehr oder weniger Alkalisulfat beigemengt. Die Analysen ergaben aber immer das Atomverhältnis zwischen Iridium und Schwefelsäure nach Abzug des Alkalisulfats zu $\text{Ir} : \text{SO}_4 = 1 : 1.5$. Das Iridium wurde also durch das Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ganz oder zum größten Teile aus dem vierwertigen in den dreiwertigen Zustand übergeführt und nur dem letzteren scheint die Fähigkeit, Alkalidoppelsulfate zu bilden, eigen zu sein.

Von Verbindungen des

Dreiwertigen Iridiums

wurden das Kalium- bzw. Bariumiridiumsesequicyanid $\text{Ir}(\text{CN})_3\text{K}_2$ bzw. $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Ba}_3$ dargestellt, um die Frage zu prüfen, ob diese komplexen Doppelcyanide, den Platincyänürverbindungen entsprechend, noch Halogen zu addieren vermöchten. Wir benutzten zur Gewinnung

¹ BOISSEAUDRAN, *Compt. rend.* 96 (1883), 1407.

² MARINO, *Gazz. chim.* 82 II (1902), 512.

dieser zuerst von WOEHLEB und BOOTH¹ und von RAMMELSBERG² beschriebenen Verbindungen das von MARTIUS³ angegebene Verfahren. Nachdem durch Zusammenschmelzen von Iridiumsalmiak und Cyankalium die komplexe Cyanverbindung gebildet ist, wird sie durch Versetzen der Schmelzlösung mit Kupfersulfat von den begleitenden Salzen in Form des unlöslichen $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_2$ abgetrennt, und letzteres dann durch Kochen mit Kali- und Barytlauge in die gewünschte Verbindung umgewandelt. Beide, Barium- wie Kaliumsalz schiefen in großen, völlig weißen Krystallen an; zwischen diesen lagerten in ganz minimaler Menge, jedoch durch ihre Farbe leicht aussonderbar, feine Nadelchen von grüner Farbe mit blauer Fluoreszenz der Endflächen. Dieselben erwiesen sich als Kaliumplatinicyanür; Umwandlung in die Cyanverbindung ist danach wohl die sicherste und genaueste Methode zum Nachweis bzw. zur Entfernung kleinster das Iridium begleitender Platinmengen.

Da in der Literatur keine oder auseinandergehende Angaben über die krystallographischen Konstanten der vorliegenden Verbindungen sich finden⁴, so hatte Herr Privatdozent Dr. FOCK in Berlin, dem auch hier dafür bestens gedankt sei, die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen. Seine Beobachtungen folgen nachstehend.



Hexagonal; $a : c = 1 : 1.8319$.

Beobachtete Formen: $p = (10\bar{1}1)$; $m = (10\bar{1}0)$; $n = (11\bar{2}0)$; $o = (30\bar{5}2)$.

Die farblosen glänzenden Krystalle waren bis zu 2 mm groß und zeigten vorherrschend die Flächen der Bipyramide p ; nur bei zwei Individuen erreichte das Prisma m fast die gleiche Ausdehnung. Die Flächen des Prismas n und die Pyramide o traten nur untergeordnet und unregelmäßig auf, so daß hier nach nicht auf die Symmetrieverhältnisse zu schließen war.

	beob.	berechn.
$m : p = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) =$	$33^\circ 2'$	—
$m : o = (10\bar{1}0) : (30\bar{5}2) =$	$23^\circ 20'$	$23^\circ 26'$
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	$49^\circ 42'$	$49^\circ 34'$
$o : o = (30\bar{5}2) : (03\bar{5}2) =$	—	$54^\circ 37'$

Die Winkel der Prismenzone zeigen ein erhebliches Schwanken, wie man es sonst bei Grenzformen findet. Die Herstellung einer Platte nach der Basis zur Prüfung der optischen Verhältnisse konnte nicht durchgeführt werden.

¹ WOEHLEB und BOOTH, *Pogg. Ann.* 31 (1834), 167.

² RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* 42 (1837), 140.

³ MARTIUS, *Ann. Chem.* 117 (1861), 370.

⁴ CLAUS beschreibt das Kaliumsalz als triklin, MARTIUS als rhombisch.



Monoklin. $a : b : c = 1.2434 : 1 : 1.8113$. $\beta = 87^\circ 38'$.

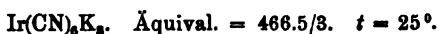
Beobachtete Formen: $b = (010)$; $s = (101)$; $r = (\bar{1}01)$; $m = (110)$; $n = (210)$; $o = (\bar{2}12)$; $p = (212)$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid b (010) und bis zu 2 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den angegebenen Formen treten neben (010) regelmäßig nur $m = (110)$, $r = (\bar{1}01)$ und $s = (101)$ auf, die übrigen erscheinen vereinzelt und ganz untergeordnet.

	beob.	berechn.
$b : m = (010) : (110) = 38^\circ 50'$	—	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 68^\circ 30'$	—	—
$r : s = (\bar{1}01) : (101) = 86^\circ 57'$	—	—
$m : s = (110) : (101) = 62^\circ 25'$		$62^\circ 23'$
$b : n = (010) : (210) = 58^\circ 0'$		$58^\circ 9'$
$b : o = (010) : (\bar{2}12) = 66^\circ 2'$		$66^\circ 11'$
$b : p = (010) : (212) = 65^\circ 19'$		$65^\circ 33'$

Spaltbarkeit vollkommen nach (010); Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene b (010) ungefähr 10° gegen die Vertikalachse geneigt.

Zur Feststellung des Grades der Komplexität der Verbindungen wurden ihre Äquivalentleitfähigkeiten in verschiedener Verdünnung gemessen.



$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\Delta =$	111.7	122.0	136.0	144.4	154.3	161.8	168.9	173.3	180.1
$\Delta_{1024-32} = 37.$									



$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$\Delta =$	90.1	92.9	96.6	103.2	109.3	116.3	123.6	129.4	137.4
$\Delta_{1024-32} = 38.$									

Aus den Zahlen ergibt sich, daß diese Doppelverbindungen in hohem Grade komplex sind, ein Zerfall der Salze in ihre Komponenten bei steigender Verdünnung findet nicht statt. Die Größenordnung der Äquivalentleitfähigkeiten entspricht den bei ähnlichen Platinverbindungen beobachteten¹, und der OSTWALDSchen Regel ist so genügt, daß beide Körper als Verbindungen einer stabilen dreibasischen Iridiocyanwasserstoffsäure erscheinen.

Versucht man nun an diese Verbindungen noch Halogen anzulagern, so gelangt man nicht, wie beim Platin, zu wohl definierten

¹ WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 536; 2 (1888), 74.

Verbindungen¹, im Gegenteil, alle Verfahren, die beim Platin zum Ziele führen, versagen beim Iridium. Erwärmen mit Chlorwasser, Bromwasser, Jodlösung, mit Gemischen der drei Halogene, Behandeln mit starkem Königswasser ließen die Salze unverändert. — Wohl erhielten wir aber einige Additionsprodukte mit Ammoniak an diese komplexen Cyanide, wenn man das Kalium oder Barium der Salze durch Kupfer oder Silber ersetzt. Diese Ammoniakaddition hat jedoch mit einer Entwicklung weiterer Valenzen seitens des Iridiums offenbar gar nichts zu tun, es handelt sich hier wohl lediglich um eine neue Komplexbildung zwischen Ammoniak und dem als Kation fungierenden Metallatom.

Kupferammoniakiridiumsescuicyanid $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Übergießt man das oben angeführte, bei der Darstellung des Kaliumiridiumsescuicyanids als Zwischenprodukt benutzte Kupferiridiumsescuicyanid, einen bläulichen, in Wasser unlöslichen, schleimigen Niederschlag, mit Ammoniak, so löst er sich zuerst mit tiefblauer Farbe auf. Die Lösung tritt nur ein in nicht zu konzentriertem Ammon; 25% iges Ammoniak löst nicht vollkommen, erst auf Zusatz von Wasser erfolgt Lösung. Aus dieser krystallisiert dann ein Salz aus in gutausgebildeten, blauen glänzenden Krystallen, die an der Luft unter Abgabe von Wasser und Ammoniak allmählich zu einer hellblauen Masse verwittern. Bei Aufbewahren in einer feuchten Ammoniakatmosphäre behalten sie Glanz und Farbe; in trockenem Ammoniakgas verwittern sie allmählich, jedoch ohne ihre Farbe zu ändern. Die Analysen ergaben die oben angeführte Zusammensetzung.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	I	II
Iridium	35.20	35.32	34.98
Kupfer	17.97	18.02	—
Ammoniak	9.60	9.28	8.84
Wasser	6.77	6.88	—

Diese sehr kompliziert zusammengesetzte Verbindung erleidet in verdünnter, wässriger Lösung in gewissem Grade eine Zerlegung, wie sich aus dem starken Anstieg der Leitfähigkeit mit der Verdünnung schließen läßt.

¹ Vergl. Zusammenstellung derselben bei DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, S. 835. 836.

Verwendet: $\text{Ir}_2(\text{CN})_{12}\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_6$ wasserfrei. Äquival. = 989/6. $t = 25^\circ$.

$v =$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
$A =$	39.2	41.1	44.5	50.1	57.1	60.7	89.4	99.3	141.3

Die Bestimmungen sind in geschlossenem Gefäß in ammoniakalischer Lösung ausgeführt; die spezifische Leitfähigkeit des Ammoniakwassers ist jedesmal in Abzug gebracht.

In etwas konzentrierter Flüssigkeit scheint jedoch, wenigstens nach der Gefrierpunkterniedrigung zu schließen, die Molekel im großen und ganzen bestehen zu bleiben.

Prozentgehalt an wasserfreier Substanz: 2.102. — Gefrierpunkterniedrigung in mehreren Versuchen: 0.043° . — Molekulargew. gefunden 904; berechn. 989.

Die Substanz wurde in Ammoniakwasser aufgelöst, dessen Gefrierpunkt vorher bestimmt war; Herstellung einer konzentrierteren Lösung war wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht möglich.

Silberammoniakiridiumsesquicyanid $\text{Ir}(\text{CN})_3\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumiridiumsesquicyanid mit Silbernitratlösung, so entsteht sofort ein weißer, flockiger Niederschlag von Silberiridiumsesquicyanid, der im Tageslicht bald braun wird. Auch er ist, wie der entsprechende Kupferniederschlag, in Ammoniak von hinreichender Stärke löslich, wenn auch nicht so leicht wie dieser. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiert ein Salz in farblosen, glänzenden Krystallen, die sich ebenfalls am Licht allmählich zersetzen.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{Ir}(\text{CN})_3\text{Ag}_3(\text{NH}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	I	II
Iridium	26.98	26.62	—
Silber	45.38	43.51	—
Iridium + Silber	72.36	—	72.34
Ammoniak	4.75	4.89	4.96
Wasser	8.13	8.00	—

Die Silberverbindung enthält also ein Mol weniger Ammoniak addiert, als die ihr entsprechende Kupferverbindung.

Es wurde weiter noch versucht, analoge Verbindungen mit solchen Schwermetallen herzustellen, deren Neigung mit Ammoniak Komplexe zu bilden, bekannt ist, also mit Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Kadmium. Diese Versuche führten jedoch nicht zum

Ziel. Die Lösungen der genannten gaben allerdings alle mit Kaliumiridiumscesquicyanid teils weisse, teils gefärbte Metallniederschläge, die sich auch mit Ausnahme des Cadmiumniederschlags, der in Ammoniak nicht löslich ist, in Ammoniak auflösen. Aber aus der Zinklösung war ein krystallisiertes Produkt nicht zu erhalten, die Nickellösung lieferte wohl ammoniakhaltige Ausscheidungen, jedoch von stets wechselnder Zusammensetzung, und die ammoniakalischen Lösungen des Kobalt- und Mangansalzes erlitten bald Oxydation unter Bräunung und Zersetzung.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1907.

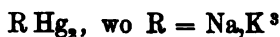
Merkuride des Cäsiums und Rubidiums.^{1 2}

Von

N. S. KURNAKOW und G. J. ŽUKOWSKY.

Mit 1 Figur im Text.

Bekanntlich geben Kalium und Natrium mit Quecksilber eine ganze Reihe bestimmter Verbindungen, von denen die Merkuride des Typus



ist, besonders charakteristisch sind. Diesen Substanzen entsprechen maximale Schmelztemperaturen in den entsprechenden binären Systemen. Die übrigen Verbindungen der genannten Metalle mit Quecksilber schmelzen unter Zersetzung, weshalb ihre Zusammensetzung nur auf indirektem Wege bestimmt werden kann.

Wir haben jetzt auch die Amalgame des Cäsiums und Rubidiums in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Hierbei zeigte es sich, daß für Cäsium ein sehr interessantes Schmelzdiagramm erhalten wird, das deutlich die konstante Zusammensetzung und die Allgemeingültigkeit der Typen für die ganze Klasse der Merkuride der Alkalimetalle beweist.

Das für die Versuche nötige metallische Cäsium wurde durch Reduktion des kohlensauren Salzes mittels Magnesium im Wasserstoffstrom⁴ erhalten. Für die erste Hälfte der Beobachtungen diente ein von MERCK bezogenes Präparat Cs_2CO_3 , für die zweite ein

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM-Hamburg.

² Der chemischen Abteilung der russ. phys.-chem. Ges. mitgeteilt in der Sitzung vom 15. September 1905.

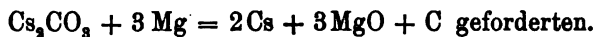
³ N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 439. — SCHÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 385.

⁴ ECKARDT u. GRAEFE, *Z. anorg. Chem.* 22 (1900), 158. — N. N. BEKETOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 26 (1894), 145.

KARLBAUMSches. Als Schmelztemperatur des erhaltenen Metalles ergab sich in beiden Fällen übereinstimmend 25.3° . Bei der Darstellung des Cäsiums nach dem genannten Verfahren muß man besonders auf die Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Apparat und den Materialien, sowie auf die Reinigung des Wasserstoffs achten. Sonst verringern sich die Ausbeuten an metallischem Cäsium beträchtlich, und außerdem können sehr gefährliche Explosionen eintreten. Der Wasserstoff wurde in komprimiertem Zustande einer eisernen Bombe entnommen und zur Reinigung nacheinander durch Lösungen von AgNO_3 und KMnO_4 , H_2SO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KOH , H_2SO_4 , dann über glühenden Kupferdraht, nochmals durch Schwefelsäure und schliesslich über Phosphorpentoxyd geleitet. Das Erhitzen des Gemisches erfolgte in einem eisernen, 1 m langen Rohr, dessen eines Ende unter einem Winkel von 30° umgebogen war. Vor dem Versuch wurde das Rohr sorgfältig gereinigt und unter Durchleitung eines Wasserstoffstromes ausgeglüht. Der zur Erhitzung dienende Gasbrenner stand geneigt, damit das sich bildende Cäsium in eine Schale mit Paraffinöl fließen konnte, in die das umgebogene Ende des eisernen Rohres tauchte. Zuerst wurde der Wasserstoffstrom $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde ohne Erhitzung durchgeschickt, dann wurde unter allmählicher Erhöhung der Ofentemperatur das Rohr bis auf Rotglut gebracht.

Sobald das Magnesium-Cäsiumkarbonat-Gemisch genügend hoch erhitzt ist, verläuft die Reaktion sehr schnell. In diesem Moment muß man den Wasserstoffstrom bis auf ein Minimum abstellen, sonst kann sich das gebildete Cäsium nicht in dem kalten Teil des Rohrs verdichten, wird im Dampfzustande von dem Wasserstoff mitgerissen und entzündet sich an der Luft. Das auf diese Weise erhaltene Cäsium fließt in glänzenden, metallischen Tropfen aus dem Rohr, die sich anfangs, solange sie sich nicht mit einer Oxydschicht bedeckt haben, leicht zu einer gleichförmigen Masse vereinigen.

Die Prüfung auf Magnesium ergab die Abwesenheit dieses Metalles. Bei vielen Versuchsreihen wurde, um Verluste an Cäsium durch Oxydation zu vermeiden, zu dem Metall bald nach seiner Herstellung eine abgewogene Menge Quecksilber hinzugefügt. Die erhaltene Legierung wurde einer Analyse unterworfen und diente als Ausgangsmaterial für weitere Bestimmungen. Die Ausbeute an metallischem Cäsium betrug bis 80 % der durch die Gleichung



Für die ersten Beobachtungen der Schmelztemperaturen dienten ANSCHÜTZ-Thermometer, die in $0.1\text{--}0.25^\circ$ geteilt waren, die Mehrzahl der Messungen indessen wurde mit dem Registrierapparat¹ ausgeführt. Im letzteren Falle wurde ein Thermoelement nach LE CHATELIER benutzt (Platin-Platin mit 10% Rhodium); jedoch für Temperaturen unter 100° erwies sich diese Kombination als wenig empfindlich, weshalb wir hier zum Thermoelement Kupfer-Konstantan übergingen. Wie besondere Beobachtungen zeigten, ist das letztere Paar genügend konstant, man muß nur Biegung der Drähte vermeiden. Ohne Einschaltung des Ergänzungswiderstandes in die thermoelektrische Kette entsprach 1 mm der Skala des Spiegelgalvanometers des Apparates:

beim Thermoelement LE CHATELIER ($100\text{--}230^\circ$)	1.12°
„ „ Kupfer-Konstantan (-50° bis $+100^\circ$)	0.6°

Die Drähte des Thermoelementes wurden durch eine Quarzkapillare voneinander isoliert und dann in ein dünnes Quarzröhrchen gesteckt, um die Berührung mit der metallischen Legierung zu vermeiden.

Zur Graduierung des Registrierapparates wurden die folgenden Fixpunkte genommen:

Schmelztemperatur des Zinns	232.0°
Siedepunkt des Naphtalins	217.6°
„ „ Anilins	182.5°
Schmelztemp. des eutekt. Gemisches 45% Sn + 55% Bi .	135.5°
Siedepunkt des Wassers	100.0°
„ „ Schwefelkohlenstoffs	46.6°
Schmelztemperatur des Eises	0.0°
„ „ Quecksilbers	-39.4°

Auf jedem Photogramm befanden sich zugleich mit den Abkühlungskurven der Legierungen auch die Linien dieser Vergleichssubstanzen, die nach dem zu messenden Temperaturbereich ausgewählt sind. Bei den Beobachtungen wurde die zu untersuchende Legierung in einen eisernen Tiegel oder Rohr unter eine Schicht Paraffinöl getan; zur Verringerung des schädlichen Einflusses der Überkaltungserscheinungen wurde die Flüssigkeit mittels eines kleinen

¹ N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

eisernen Rührers automatisch in Bewegung gehalten. Zur Abkühlung auf niedrige Temperaturen diente ein Gemisch von fester Kohlensäure mit absolutem Alkohol, das eine konstante Temperatur von -80° gibt.

Jede Legierung wurde analysiert; zu diesem Zweck wurde von der geschmolzenen Masse mit einem eisernen oder Glaslöffel eine Probe genommen. Das Paraffinöl wurde mit Benzin abgewaschen und das Amalgam mit Wasser oder Alkohol zerlegt, dann wurde ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt hinzugefügt und die Cäsium(Rubidium)menge durch Rücktitration mit Ätznatron gefunden. Besonders sorgfältig muß man auf die vollständige Zersetzung der Legierung mit Wasser achten, da die letzten Spuren Cäsium von dem Amalgam ziemlich hartnäckig zurückgehalten werden; deswegen empfiehlt es sich, nach Zufügung der titrierten Schwefelsäure die Flüssigkeit eine Zeitlang im Sieden zu erhalten. Der nach Beendigung der Titration erhaltene Tropfen Quecksilber wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann gewogen.

Die Resultate der thermometrischen und pyrometrischen Beobachtungen über die Cäsium-Quecksilber-Legierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte derselben enthält die Nummern der untersuchten Legierungen, die zweite und dritte die Konzentrationen in Atomprozenten Quecksilber und Cäsium, die vierte, fünfte und sechste die entsprechenden Temperaturen des Krystallisationsbeginnes der Umwandlungs- und eutektischen Punkte.

Dieselben Daten sind graphisch in Fig. 1 wiedergegeben, wobei auf der Abszissenachse die Konzentrationen, auf der Ordinatenachse die Temperaturen abgetragen sind.

(S. Tabelle 1, S. 420.)

Das in Fig. 1 wiedergegebene Diagramm zeichnet sich durch seine komplizierte Gestalt aus; es wird von nicht weniger als acht einzelnen Zweigen *NM*, *ML*, *LK*, *KHG*, *GFE*, *EDC*, *CB* und *BA* gebildet, die auf die Ausscheidung ebensovieler fester Phasen hinweisen. Seiner allgemeinen Gestalt nach erinnert es an die Schmelzdiagramme der Natrium- und Kaliumamalgame. Aber für diese Metalle wird nur je ein Temperaturmaximum beobachtet, während wir beim Cäsium drei derartige Punkte haben.

Die äußeren Zweige *NM* und *AB* sind nur wenig ausgedehnt und entsprechen der Ausscheidung der freien Metalle Cäsium und Quecksilber.

Tabelle 1.
Legierungen des Cäsiums mit Quecksilber.

Nr.	Atomprozente		Krystallisations- temperaturen in °			Bemerkungen
	Hg	Cs	Beginn	Über- gangspkt.	Eutekt. Punkt	
1	0.00	100.00	25.3	—	—	
2	0.63	99.37	19.3	—	16.0	
3	1.57	98.43	19.3	—	16.3	Eutektischer Punkt <i>M</i>
4	2.43	97.57	26.3	—	16.3	Weiche Krystalle
5	6.22	93.78	—	15.5	15.5	
6	11.12	88.88	—	15.5	15.5	
7	17.28	82.72	—	16.5	16.5	
8	18.74	81.26	—	16.8	16.8	
9	19.42	80.58	—	17.1	17.1	
10	26.86	73.14	103.0	17.1	17.1	
11	29.46	70.54	—	17.4	17.4	
12	32.11	67.89	112.0	—	—	
13	38.17	61.83	128.0	—	—	
14	39.07	60.93	140.3	—	—	Harte, körnige Krystalle
15	43.32	56.68	146.6	—	—	
16	48.40	51.60	160.0	—	—	
17	51.33	48.67	161.0	—	—	
18	53.12	46.88	—	163.0	—	Übergangspunkt <i>L</i>
19	53.88	46.12	164.0	—	—	
20	54.35	45.65	165.0	—	—	
21	54.44	45.56	165.2	—	—	
22	56.85	43.15	166.0	—	—	
23	58.17	41.83	169.5	—	—	
24	59.58	40.42	—	171.0	—	Übergangspunkt <i>K</i>
25	61.27	38.73	184.0	—	170.4	
26	61.76	38.24	186.2	—	170.3	
27	62.42	37.58	192.0	188.0	170.4	
28	63.49	36.51	199.0	188.0	171.0	
29	64.52	35.48	204.5	188.6	171.2	
30	65.19	34.81	206.0	188.0	171.0	
31	65.79	34.21	207.6	185.0	171.0	
32	66.40	33.60	208.2	188.0	—	Dystektischer Punkt <i>H</i>
33	67.01	32.99	205.8	—	141.5	
34	68.12	31.88	202.8	—	140.4	
35	69.88	30.12	194.0	—	138.5	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprocente		Krystallisations- temperaturen in °			Bemerkungen
	Hg	Cs	Beginn	Über- gangspkt.	Eutekt. Punkt	
36	71.12	28.88	185.0	—	140.7	
37	72.25	27.75	172.6	—	140.4	
38	72.46	27.54	165.0	—	137.0	
39	74.77	25.23	149.0	—	138.3	
40	75.88	24.62	146.6	—	139.0	
41	75.75	24.25	—	—	139.5	Eutekt. Punkt <i>G</i>
42	76.22	23.78	150.5	—	138.0	
43	76.61	23.29	—	—	136.7	
44	76.79	23.21	—	—	138.9	
45	78.40	21.60	159.5	—	138.5	
46	79.48	20.57	162.0	—	139.0	
47	79.98	20.07	163.5	—	—	Dystektischer Punkt <i>F</i>
48	80.91	19.09	161.0	—	152.0	
49	81.60	18.40	156.7	—	151.0	
50	82.60	17.40	—	—	152.0	Eutekt. Punkt <i>E</i>
51	83.06	16.94	153.8	—	—	
52	83.54	16.46	154.1	—	—	
53	83.72	16.28	155.0	—	—	
54	85.22	14.78	156.8	—	—	
55	85.80	14.20	157.7	—	—	Dystektischer Punkt <i>D</i>
56	86.34	13.66	157.3	12.0	—	
57	87.03	12.97	156.7	12.0	—	
58	87.47	12.53	156.0	12.0	—	
59	87.72	12.28	154.7	12.0	—	
60	88.13	11.87	153.7	12.0	—	
61	88.66	11.34	152.0	12.0	—	
62	89.23	10.77	147.0	12.0	—	
63	89.53	10.47	142.0	12.0	—	
64	90.04	9.96	140.0	12.0	—	
65	90.09	9.91	136.0	12.0	—	
66	90.16	9.84	132.8	9.0	—	
67	90.76	9.24	132.0	9.0	—	
68	91.22	8.78	125.1	9.0	—	
69	91.80	8.70	118.1	9.4	—	
70	91.79	8.21	112.6	9.4	—	

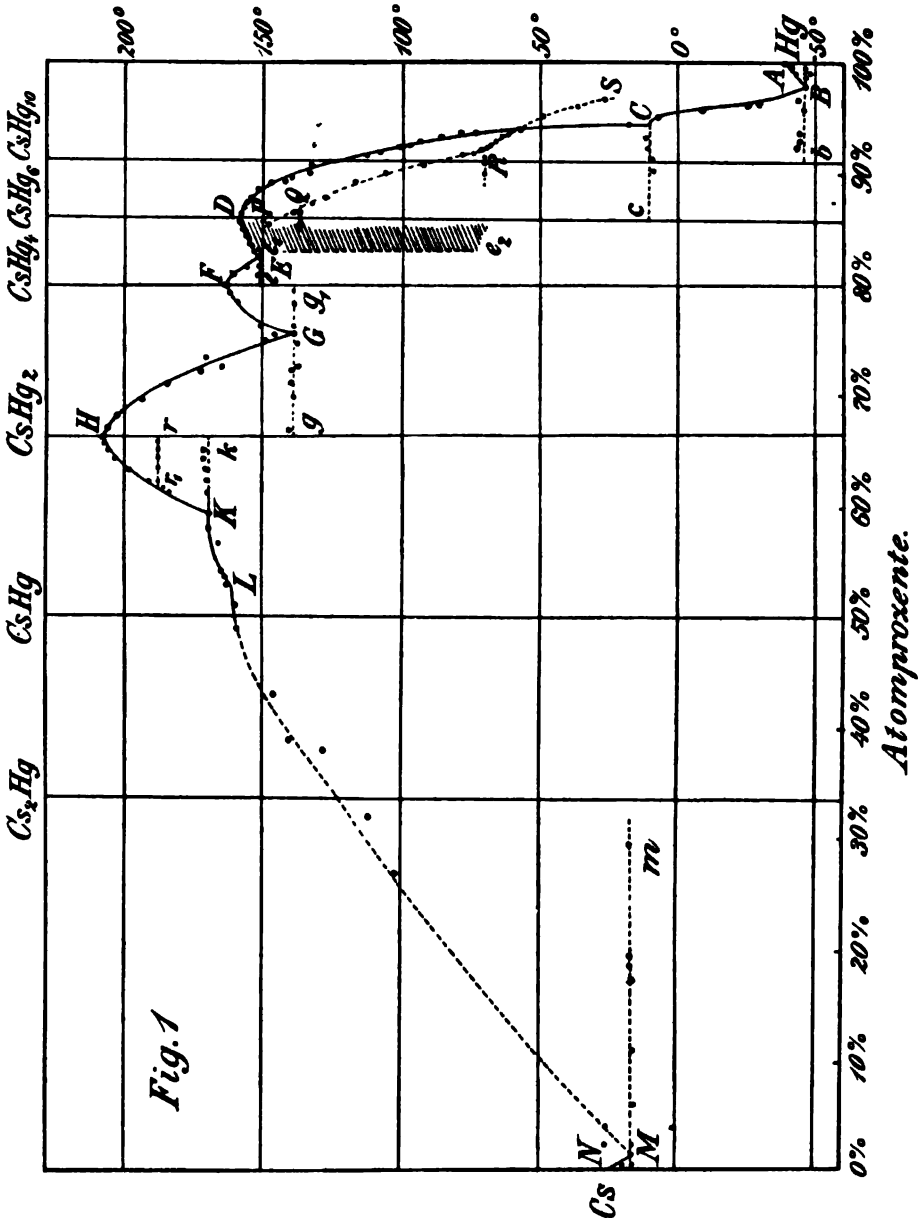
Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Atomprocente		Krystallisations- temperaturen in °			Bemerkungen
	Hg	Cs	Beginn	Über- gangspkt.	Eutekt. Punkt	
71	92.10	7.90	108.2	9.4	—	
72	92.42	7.58	—	9.4	—45.0	
73	92.50	7.50	97.3	10.8	—45.0	
74	92.57	7.43	101.2	10.8	—45.0	
75	92.87	7.13	93.6	10.8	—45.0	
76	93.11	6.89	—	13.0	—45.5	
77	93.36	6.64	86.1	13.0	—45.5	
78	93.40	6.60	77.9	10.8	—45.5	
79	93.64	6.36	73.3	13.1	—45.5	Übergangspunkt <i>C</i>
80	94.10	5.90	6.7	—	—45.5	
81	95.10	4.90	7.1	—	—45.5	
82	95.88	4.12	—9.2	—	—46.2	
83	96.29	3.71	—26.5	—	—44.2	
84	97.75	2.25	—	—	—46.6	Eutekt. Punkt <i>B</i>
85	98.72	1.28	—44.8	—	—46.6	
86	99.01	0.99	—43.5	—	—48.8	
87	99.55	0.45	—41.7	—	—47.0	
88	100.00	0.00	—39.4	—	—	

Das Gebiet der Legierungen mit größerem Cäsiumgehalt (40.4 bis 97.6 Atomprozent Cs) kann noch nicht als genügend untersucht bezeichnet werden, als daß sich mit Bestimmtheit etwas über die Zusammensetzung der den Zweigen *ML* und *LK* entsprechenden festen Phasen ergäbe. Die den Kristallisationsbeginn der Legierungen mit 2—40 Atomprozent Hg auf den Abkühlungskurven anzeigenden Haltepunkte sind sehr schwach ausgeprägt; in Gestalt beträchtlicherer Krümmungen beginnen sie erst bei Annäherung an den Umwandlungspunkt *L* (53.1 Atomprozent Hg) aufzutreten. Die Haltepunkte auf der eutektischen Linie *Mm* zeigen noch bei 30 Atomprozent Hg sehr ausgedehnte Krystallisationsdauer und müßten bei 40 und mehr Atomprozent Hg zu beobachten sein, aber infolge des großen Temperaturintervalles der Krystallisation wurden die Abkühlungskurven nicht niedrig genug fortgeführt.

Als charakteristischste Teile des untersuchten Diagrammes muß

man die Zweige KHG , GFE und EDC bezeichnen, zu denen drei Temperaturmaxima H , F und D gehören, die in unzweifelhafter



Weise die Existenz dreier bestimmter Verbindungen oder Merkuride dartin, nämlich:

Cäsium-dimerkurid	CsHg_2
„ -tetramerkurid	CsHg_4
„ -hexamerkurid	CsHg_6

All diese Substanzen schmelzen ohne Zersetzung bei den Temperaturen der dystektischen Punkte H , F und D (208.2° ; 163.5° und 157.7°), die die Schmelztemperatur der reinen, das System bildenden Metalle beträchtlich übersteigen.

Ähnlich wie dies für die Natrium- und Kaliumamalgame beobachtet wird, entspricht der höchste Punkt H des Cäsiumdiagrammes dem Dimerkurid CsHg_2 . Letztere Verbindung scheidet sich in Gestalt einer festen Phase aus, deren Zusammensetzung sehr nahe durch das Atomverhältnis $\text{Cs}:\text{Hg} = 1:2$ bei allen Änderungen der Konzentration der flüssigen Legierung von 59.58 Atomprozent Hg (K) bis 75.75 Atomprozent Hg (G) ausgedrückt wird. Die Begründung für diese Schlussfolgerung liegt in dem Umstande, daß die beiden den Umwandlungs- bzw. eutektischen Punkten K und G entsprechenden Horizontallinien Kk und Gg bis zur Ordinate 66.67 Atomprozent Hg gehen. Bei Vergrößerung des Quecksilbergehaltes von 65.79 auf 67.01%, d. h. im ganzen um 1.22 Atomprozent Hg macht sich auf den von dem Registrierapparat aufgezeichneten Abkühlungskurven mit größter Deutlichkeit eine Veränderung in der Lage der Endpunkte des Erstarrungsintervalles bemerkbar; anstelle der Haltepunkte bei der Temperatur des Umwandlungspunktes K bei 171.0° erscheinen die dem Eutektikum G bei 139.5° eigentümlichen Krümmungen.

Wenn CsHg_2 mit einem Überschufs seiner Komponenten feste Lösungen gibt, so ist deren Konzentration sehr unbedeutend; so ist sie z. B. auf dem Teil HG nahezu gleich Null und auf dem Teil HK dürften die Änderungen in der Zusammensetzung der festen Phase 0.5 Atomprozent Hg ¹ nicht überschreiten.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 62.4—65.8

¹ Für das dem Typus nach analoge Kaliumdimerkurid KHg_2 , ergab die von N. KURNAKOW und N. PUSCHIN ausgeführte Untersuchung der Abkühlungskurven, daß diese Verbindung sich aus Kaliumamalgame, die mehr als 66.67 Atomprocente Hg enthalten, in reinem Zustande ausscheidet, d. h. mit dem unveränderlichen Atomverhältnis $\text{K}:\text{Hg} = 1:2$. Umgekehrt geben die Legierungen mit einer geringeren Konzentration als 66.67 Atomprocente Hg beim Erstarren feste Lösungen, deren Zusammensetzung zwischen 64.60 und 66.67 Atomprocente Hg , also etwa innerhalb 2.0% schwankt. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37, 578.)

Atomprozent Hg werden auch nur sehr schwach ausgeprägte Haltepunkte bei der konstanten Temperatur 188° beobachtet, die in Fig. 1 durch die horizontale Linie $r_1 r$ angedeutet sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach stehen sie in Zusammenhang mit der polymorphen Umwandlung der Verbindungen CsHg_2 .

Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit des Cäsium-Quecksilber-Diagrammes ist das Vorhandensein zweier anderer Zweige GFE und EDC mit den dystektischen Punkten F und D . Bekanntlich schmelzen bei den Kalium- und Natriumamalgamen die entsprechenden Verbindungen unter Zersetzung in den Umwandlungspunkten, und zur Bestimmung der Zusammensetzung der Merkuride muß man zu anderen Verfahren greifen.

Bei den Cäsiumlegierungen wird die Entscheidung dieser Frage beträchtlich erleichtert, da die Lage der Maxima F und D einen unmittelbaren Hinweis bezüglich der Zusammensetzung der sich ausscheidenden Substanzen gibt.

Zweig GFE ($75.75 - 82.60$ Atomprozent Hg) bestimmt die Existenzgrenzen des Tetramerkurides CsHg_4 in Berührung mit flüssigen Legierungen. Die eutektischen Linien Gg' und eE enden bei der Konzentration von etwa 20 Atomprozent Hg, was auf die Konstanz der Zusammensetzung der festen Phase und auf die Abwesenheit fester Lösungen bemerkenswerter Konzentration hinweist.

Über ein größeres Gebiet im Vergleich zu dem eben besprochenen erstreckt sich Zweig EDC ($82.60 - 94.05$ Atomprozent Hg), der dem Hexamerkurid CsHg_6 entspricht.

Die Abkühlungskurven auf dem Teil ED haben keinen zweiten Haltepunkt bei der Temperatur des eutektischen Punktes E , was die Ausscheidung fester Lösungen beweist. Das Erstarrungsintervall der letzteren ist sehr klein; seine maximale Größe für Legierungen mit 83 Atomprozent Hg übersteigt nicht 2° , weshalb die Konzentration der flüssigen und festen Phasen ausdrückenden Linien ED und E_1D sehr nahe beieinander verlaufen.

Die Bildung fester Lösungen steht im Zusammenhang mit der verhältnismäßig langsamen Temperaturerhöhung vom eutektischen Punkt E bis zum Maximum D , das bei $85.5 - 85.8$ Atomprozent Hg liegt und dem Atomverhältnis $\text{Cs:Hg} = 1:6$ nahe entspricht, das 85.71 Atomprozent Hg fordern würde.

Die Abkühlungskurven der Legierungen mit $83.0 - 85.7$ Atomprozent Hg wurden bis $20 - 25^{\circ}$ verfolgt, jedoch wurden hierbei

keinerlei Andeutungen für den Zerfall der festen Phase gefunden. In Fig. 1 ist die Linie $E_1 E_2$, die das Gleichgewicht zwischen den Krystallen CsHg_4 und den festen Lösungen von CsHg_6 bestimmt, unter der Annahme gezogen, daß sich die Konzentration der letzteren im Punkte E mit Erniedrigung der Temperatur nicht ändert.

Bei Vergrößerung des Quecksilbergehaltes auf mehr als 85.8 Atomprozent Hg fällt die Temperatur des Krystallisationsbeginnes rasch, und bei 13.1° , im Umwandlungspunkt C , wird eine Umwandlung unter Bildung einer neuen Substanz beobachtet. Infolge der beträchtlichen Temperaturintervalle konnte diese Umwandlung von 90 Atomprozent Hg ab auf den Photogrammen in Gestalt eines sehr scharfen und ausgedehnten Haltepunktes aufgezeichnet werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß letzterer allen Legierungen des Teiles DC (der Linie cC) eigentümlich ist. Dieses Verhalten beweist die Konstanz der Zusammensetzung des Cäsiumhexamerkurides bei seiner Ausscheidung aus flüssigen Amalgamen mit 85.71 — 93.64 Atomprozent Hg.

Ähnliche Eigenschaften beobachten wir auch für das dem Typus nach analoge Hexakadmide NaCd_6 ¹. Bei dieser Verbindung finden wir Konstanz des Atomverhältnisses $\text{Hg}:\text{Na}=6:1$ in der festen Phase bei der Krystallisation aus Legierungen mit einem Gehalt über 85.71 Atomprozent Hg ($\text{Hg}:\text{Na} > 6$) und die Bildung fester Lösungen bei flüssigen Phasen mit dem Verhältnis $\text{Hg}:\text{Na} < 6$.

Oben war gezeigt worden, daß im Übergangspunkt C bei 13.1° das Hexamerkurid sich in eine neue Verbindung umwandelt, der der im Eutektikum B bei -46.6° endigende Zweig CB des Diagrammes entspricht. Bis jetzt haben wir noch keine bestimmten Daten, um die Formel dieser Substanz aufzustellen. In Anbetracht der Größe des Atomverhältnisses $\text{Hg}:\text{Na} = 14.7:1$ im Umwandlungspunkt C kann man schließen, daß die Zusammensetzung des vorliegenden Merkurides durch die Formel CsHg_n ausgedrückt wird, wo n zwischen den Grenzen

$$14 > n > 6 \text{ liegen muß.}$$

Zweifelloos haben wir es hier mit einer Verbindung desselben allgemeinen Typus zu tun, dessen Vertretern man häufig unter den Merkuriden und Cadmiden der Alkalimetalle begegnet. Gleich der Cäsiumverbindung schmelzen diese Stoffe unter Zersetzung in Über-

¹ N. KUENAKOW und A. KUSNETZOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38 (1906), 247. 816.

gangspunkten, wo sie in Hexametallice übergehen, weshalb ihre Zusammensetzung bis jetzt nicht als endgültig aufgeklärt gelten kann.

An den Amalgamen des Rubidiums wurden thermometrische Beobachtungen der Temperaturen des Krystallisationsbeginnes in den Grenzen von 85.3—96.7 Atomprozent Hg ausgeführt. Diese Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt und als punktierte Linie in Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 2.
Legierungen des Rubidiums mit Quecksilber.

Nr.	Atomprocente		Krystallisations- temperaturen in °		Bemerkungen
	Hg	Rb	Beginn	Übergangs- punkte	
1	85.86	14.64	147.7	137	
2	86.63	13.37	138.8	136.5	Umwandlungspunkt Q
3	87.41	12.59	132.3	—	
4	88.05	11.95	127.5	—	
5	89.29	10.71	117.2	—	
6	90.15	9.85	104.6	—	
7	90.96	9.04	91.4	—	
8	91.69	8.31	78.3	70.3	
9	91.90	8.10	74.5	70.3	
10	92.05	7.95	70.5	70.3	
11	92.13	7.87	69.1	70.3	
12	92.20	7.80	—	70.2	Umwandlungspunkt R
13	92.45	7.55	69.4	—	
14	92.68	7.32	68.5	—	
15	93.12	6.88	66.3	—	
16	93.70	6.30	62.7	—	
17	94.36	5.64	56.9	—	
18	95.23	4.77	48.5	—	
19	96.08	3.97	36.6	—	
20	96.69	3.31	26.4	—	

In Analogie mit den Kalium- und Cäsiumamalgamen muß Zweig QR zu einem Rubidiumhexamerkurid $RbHg_6$ gehören, das im Umwandlungspunkt Q bei 136.5° unter Zersetzung schmilzt. Als untere Grenze für die Existenz dieser Substanz erscheint der Umwand-

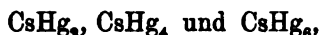
lungspunkt R , der bei 70.2° liegt und dem Atomverhältnis $\text{Hg}:\text{Rb} = 11.79:1$ entspricht; hier beginnt die Abscheidung einer anderen Quecksilberreicheren Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem kubischen Kaliummerkurid analg ist, sowie dem oben besprochenen Cäsiumderivat, dem Zweig CB , entspricht.

Das Atomverhältnis des Alkalimetalles M zum Quecksilber in den oberen quecksilberreichsten Umwandlungspunkten der Merkuride ist:

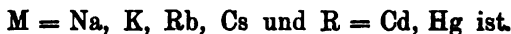
	$M:\text{Hg}$
für K-Merkurid	1 : 10.56 (Punkt O) ¹
„ Rb- „	1 : 11.79 („ R)
„ Cs- „	1 : 14.7 („ E)

Aus der Zusammenstellung dieser Zahlen ist ersichtlich, daß der Wert des Koeffizienten n in der allgemeinen Formel $M\text{Hg}_n$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$) nicht größer als 10 sein darf, zur endgültigen Entscheidung der Frage ist jedoch neues Tatsachenmaterial nötig.

Auf Grund der in der vorliegenden Arbeit beigebrachten Daten müssen wir die Existenz folgender drei Verbindungen als festgestellt ansehen:



die zu den drei allgemeinen Typen



Die Konstanz und das häufige Vorkommen dieser Typen scheint ein deutlicher Beweis dafür zu sein, daß die genannten Merkuride und Cadmide wirklich bestimmte chemische Verbindungen darstellen, d. h. dem Grundgesetz der konstanten und einfachen Proportionen gehorchen.

Indessen sind die gegenseitigen Verbindungen der Metalle eine Körperklasse, in der wir einer stark entwickelten Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen begegnen. So geben z. B. die Hexametallide CsHg_6 und NaCd_6 mit einem Überschuss von Quecksilber und Cadmium feste Lösungen ziemlich beträchtlicher Konzentration.

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31 (1899), 940; Z. anorg. Chem. 33 (1900), 458.

Die Zahl der analogen Beispiele wächst gegenwärtig beständig, so daß wir hier zweifellos eine ganz allgemeine Erscheinung vor uns haben.

Die dargelegten Verhältnisse erschweren nicht nur die Aufstellung einer Formel für die untersuchten Substanzen, sondern führen auch zu dem Schluß, daß das Charakteristische einer bestimmten chemischen Verbindung nicht notwendig in der Konstanz der Konzentration der festen Phase im Gleichgewichtssystem liegt.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium d. allgem. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1906.

Die Legierungen des Bleies mit Thallium und Indium.^{1 2}

Von

N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

In seinen Legierungen mit verschiedenen Metallen zeigt das Thallium einen zwiefachen Charakter. In seinem Verhalten zu den Alkalimetallen K und Na erscheint es analog dem Hg, Cd, Pb und anderen Schwermetallen, indem es sehr beständige wohldefinierte Verbindungen oder Thallide bildet, z. B. K₂Tl und Na₂Tl, die in vielen an die entsprechenden Alkalimerkuride, -kadmide und -plumbide³ erinnern.

Andererseits zeigt das Thallium die stark ausgeprägte Fähigkeit, mit den Schwermetallen (Hg, Cd, Sn, Pb, Bi) feste Lösungen zu bilden. In dieser Reihe sind die Legierungen des Thalliums mit Blei, Quecksilber und Wismut besonders bemerkenswert. Gleichzeitig mit der Bildung fester Lösungen treten hier auch die elektropositiven Eigenschaften des Thalliums hervor, die es von den typischen Schwermetallen unterscheiden.

Besonderes Interesse erwecken die Legierungen des Thalliums mit Blei; hier begegnet man zum ersten Male Verhältnissen, wie sie bisher bei der Wechselwirkung anderer Metalle noch nicht beobachtet worden sind. Zur weiteren Klarstellung der dem genannten System eigenen Besonderheiten haben wir auch die Bleilegierungen des nächsten Analogons des Thalliums in der dritten Gruppe des periodischen Systems, des Indiums, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

¹ Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM-Hamburg.

² Der chemischen Abteilung der russ. phys.-chem. Ges. mitgeteilt in der Sitzung vom 11. Mai 1906.

³ N. KURNAKOW und N. PUSCHIN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33** (1901) 565; *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 86.

I. Thallium und Blei.

Schmelzdiagramm.

HEYCOCK und NEVILLE¹ haben gezeigt, daß Bleizusatz bis zu 2.58 Atomen zu 100 Atomen Thallium die Schmelztemperatur des letzteren von 301.18° auf 306.48° erhöht. Andererseits wird nach den Beobachtungen derselben Autoren die Schmelztemperatur des Bleies selbst durch Zusammenschmelzen mit bedeutenden Mengen Thallium nicht verändert. Bei der Analyse des flüssigen und des erstarrten Teiles der Schmelze wurde gefunden, daß die feste und die flüssige Phase sich in ihrer Zusammensetzung voneinander nicht unterscheiden.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man schließen, daß beide Metalle miteinander feste Lösungen bilden. ROOZEBOOM² sprach die Vermutung aus, daß das System Tl-Pb wahrscheinlich zum Typus der ununterbrochenen isomorphen Gemische gehört, die ein Maximum der Schmelztemperatur aufweisen (II. Typus seiner Einteilung der Mischkrystalle).

Das von uns erhaltene Beobachtungsmaterial zeigt, daß diese Vermutung den Tatsachen ziemlich nahekommt.

Unsere früheren Beobachtungen über das Schmelzdiagramm der Thallium-Blei-Gemische³ wurden mittels eines hochgradigen, mit Kohlensäure gefüllten Quecksilberthermometers nach einem von uns früher für andere Thalliumlegierungen ausgearbeiteten Verfahren ausgeführt.

Abgewogene Mengen der Metalle wurden unter einer Paraffinschicht in eisernen Tiegeln geschmolzen. Wiederholte Wägungen der Reguli nach Beendigung einer Versuchsreihe zeigten, daß die Verluste an Metall durch Oxydation unbedeutend sind. Aber das Arbeiten mit Gemischen von höherer Schmelztemperatur als 370° ist nicht frei von Schwierigkeiten. Bei diesen Temperaturen verdampft ein beträchtlicher Teil des Paraffins und kann mit der Luft leicht entzündliche Gemische bilden. Die Korrekturen für die Abkühlung wurden empirisch ermittelt, indem die Differenz zwischen der wahren und der beobachteten Schmelztemperatur reiner Metalle (Sn, Pb, Zn) unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen ermittelt

¹ HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 1892, 910; 1894, 35.

² ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 396.

³ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32 (1900), 830.

wurde: also in ein und demselben Tiegel, unter gleichmäßigem Eintauchen des Thermometerreservoirs, unter Verwendung möglichst gleicher Mengen Metall usw.

Im folgenden haben wir für dieses binäre System die vollständigen Abkühlungskurven untersucht, wobei wir uns der Aufzeichnungen des Registrierpyrometers¹ bedienten. Hierbei ergab sich die Möglichkeit, die Grenzen der Krystallisationsintervalle genauer festzustellen und sich über die Zusammensetzung der sich ausscheidenden festen Phasen ein Urteil zu bilden.

Bei den automatischen Aufzeichnungen wurde die Empfindlichkeit des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers so reguliert, daß die Verschiebung des Lichtstrahles auf dem Bromsilberpapier um 1 mm für die verschiedenen Versuchsreihen 1.0—1.3° entsprach. Unter diesen Bedingungen konnte die 200 mm umfassende Skala des Apparates nur einem Temperaturintervall von 220—260° entsprechen.

Um nicht die Empfindlichkeit des Galvanometers durch Einschaltung größerer Ergänzungswiderstände zu verringern, wurden die Beobachtungen nach der Kompensationsmethode ausgeführt. In den Stromkreis des Thermoelementes wurde eine entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft von der Größe eingeschaltet, daß bei der gewünschten Anfangstemperatur des Thermoelementes der Zeiger des Galvanometers auf Null oder einem dicht dabei liegenden Skalenteil einstand. Als Quelle der elektromotorischen Kraft dienten parallel geschaltete Akkumulatoren und die einmal erzeugte Potentialdifferenz hielt sich während der ganzen Versuchsdauer konstant.

Meistenteils dauerte eine Umdrehung der Trommel mit dem lichtempfindlichen Papier 30 Minuten, bei einigen Beobachtungen jedoch bis zu einer Stunde.

Zum Graduieren des Apparates dienten die Schmelztemperaturen reiner Metalle: Zinn 232°, Blei 327.7° und Zink 419°. Die ihnen entsprechenden Abkühlungskurven wurden in die Photogramme unter denselben Bedingungen eingetragen wie für die untersuchten Legierungen.

Sehr wichtig für eine regelmäßige und sorgfältige Aufzeichnung ist die Wahl einer angemessenen Abkühlungsgeschwindigkeit. Durch

¹ N. S. KUENAKOW, Eine neue Form des Registrierpyrometers. *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37 (1904), 578; *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184.

Vorversuche wurde ermittelt, daß man ein angemessenes Verhältnis zwischen Wärmezufuhr und -abgabe der sich abkühlenden Substanzen erzielen kann, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit der flüssigen Metalle $\frac{dt}{dx}$ (t = Temperatur, x = Zeit) pro Sekunde nicht mehr als $0.2\text{--}0.5^\circ$ beträgt, im Bereich der Krystallisationstemperaturen des Thalliums und Bleies ($300\text{--}330^\circ$). Zur Realisierung dieser Abkühlungsbedingungen wurde der eiserne Tiegel mit den zu untersuchenden Substanzen in einen Graphittiegel entsprechender Größe gesetzt und der Zwischenraum zwischen ihnen ($2\text{--}5\text{ mm}$) mit ausgeglühtem Quarzsand ausgefüllt.

Die auf die beschriebene Weise erhaltenen mittleren Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die erste Spalte enthält die Nummern der untersuchten Legierungen, die zweite und dritte die Atomprocente Thallium und Blei, die vierte, fünfte und sechste die Temperaturen des Krystallisationsbeginnes, des Umwandlungspunktes und der Umwandlung der Legierungen in festem Zustande.

Trägt man das Verhältnis der Atomprocente auf der Abszissenachse und die entsprechenden Erstarrungstemperaturen auf der Ordinatenachse ab, so erhalten wir das in Fig. 1 wiedergegebene Diagramm.

Die Schmelzkurve $ABCD$ besteht aus zwei Zweigen AB und $BCMD$, die von den Schmelztemperaturen des Thalliums (A) und des Bleies (D) nach oben ansteigen und sich im Umwandlungspunkt B , entsprechend 310.4° und 5.50 Atomprozent Pb schneiden.

Zur deutlicheren Charakterisierung der sich ausscheidenden festen Phasen sind in Fig. 2 einige typische Abkühlungskurven wiedergegeben, wie sie von dem Registrierapparat für die verschiedenen Legierungen aufgezeichnet wurden (vgl. Nr. 1, 2, 11, 13, 22, 30 und 40 der Tabelle 1).

(S. Tabelle 1, S. 434.)

Betrachten wir der Reihe nach beide Teile AB und $BCMD$ des Diagramms (Fig. 1).

Der ansteigende Zweig AB ($0\text{--}5.5$ Atomprozent Pb) entspricht der Ausscheidung von Mischkrystallen des Thalliums mit Blei, die wir feste α -Lösungen nennen wollen. Das reine Thallium gibt Abkühlungskurven, die sich durch ihre Regelmäßigkeit auszeichnen und sich sehr der von der Theorie für chemisch einheitliche Substanzen geforderten Gestalt nähern. Eine dieser Kurven ist in

Tabelle 1.
Legierungen des Thalliums mit Blei.

Nr.	Atomprocente		Temperaturen			Bemerkungen
	Tl	Pb	Krystalli- sations- beginn	Umwand- lungs- punkte	Umwand- lungen im fest. Zustande	
1	100.00	0.00	301.0	—	227.0*	
2	98.94	1.06	303.6	—	213.2*	
3	97.97	2.03	306.5	—	194.0	
4	96.59	3.41	308.0	—	—	
5	95.92	4.08	308.7	—	—	
6	95.73	4.27	309.6	—	—	
7	94.50	5.50	310.4	—	—	Umwandlungspunkt B
8	95.02	5.98	313.1	310.4	—	
9	92.43	7.57	321.0	—	—	
10	91.00	8.90	328.0	—	—	
11	89.75	10.25	335.2	310.0	—*	
12	86.65	13.35	347.8	—	—	
13	80.24	19.76	364.6	—	—*	
14	76.48	23.52	371.7	309.8	—	
15	74.04	25.96	374.8	—	—	
16	70.97	29.03	377.3	—	—	
17	69.79	30.21	378.5	—	—	
18	66.65	33.35	379.8	—	—	
19	65.86	34.64	379.8	—	—	
20	63.48	36.52	380.2	—	—	
21	62.49	37.51	380.3	—	—*	Dystektischer Punkt C
22	59.87	40.13	379.5	—	—	
23	58.39	41.61	379.1	—	—	
24	56.93	43.07	377.5	—	—	
25	53.99	46.01	376.5	—	—	
26	50.11	49.89	373.5	—	—	
27	49.59	54.50	369.5	—	—	
28	41.08	58.92	364.3	—	—	
29	37.02	62.98	360.8	—	—	
30	34.63	65.37	357.5	—	—*	
31	28.83	71.16	352.4	—	—	
32	24.99	75.01	348.7	—	—	
33	22.28	77.72	346.5	—	—	
34	20.16	79.84	344.4	—	—	
35	16.72	83.28	341.4	—	—	
36	13.67	86.33	339.3	—	—	
37	12.42	87.58	338.4	—	—	
38	10.79	89.21	336.1	—	—	
39	9.00	91.00	335.4	—	—	
40	6.65	93.35	333.7	—	—*	
41	5.07	94.93	331.9	—	—	
42	3.24	96.76	331.3	—	—	
43	1.90	98.10	328.6	—	—	
44	0.94	99.06	328.5	—	—	
45	0.00	100.00	327.7	—	—	

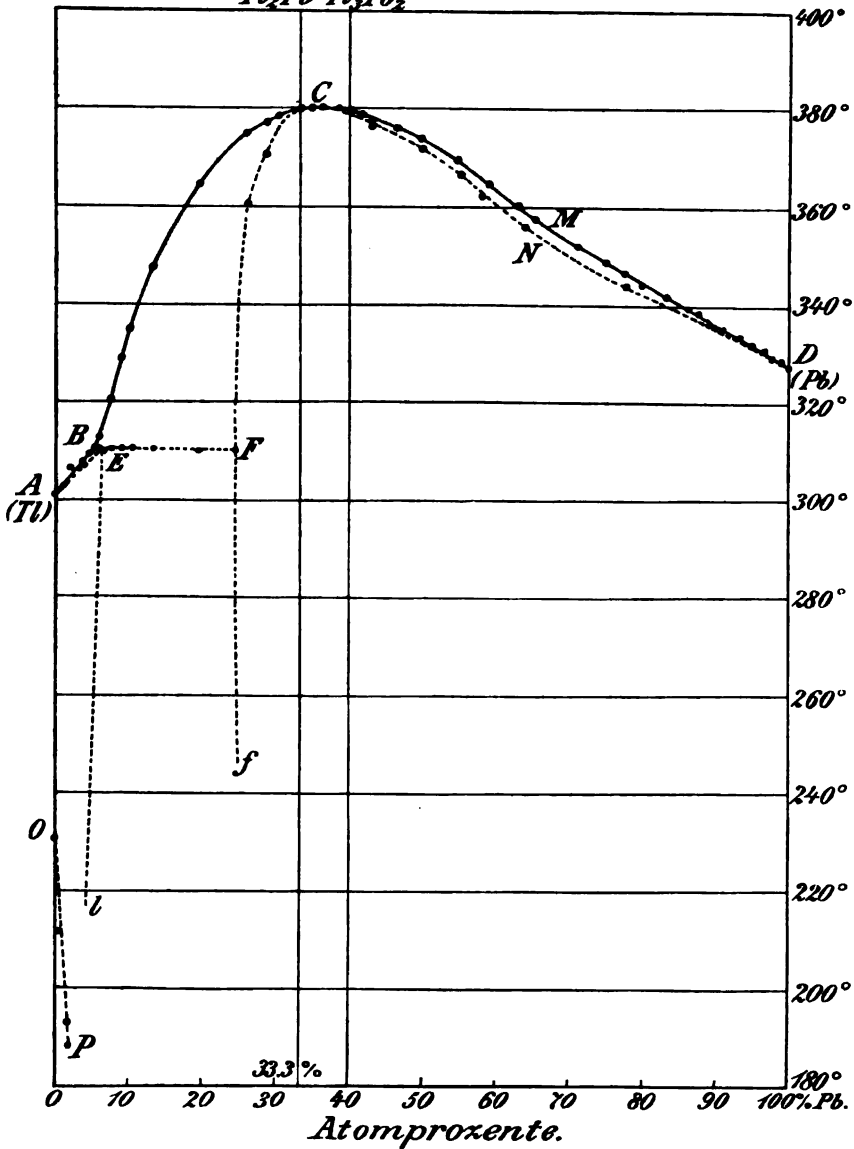
* Für die mit einem * bezeichneten Legierungen sind in Fig. 2 die entsprechenden Abkühlungskurven wiedergegeben.

Fig. 2 (Nr. 1) dargestellt; sie ist durch das Auftreten eines deutlich ausgeprägten zweiten Haltepunktes bei 227° charakterisiert, der durch die polymorphe Umwandlung des festen Thalliums im Um-

Legierungen des Thalliums mit Blei.

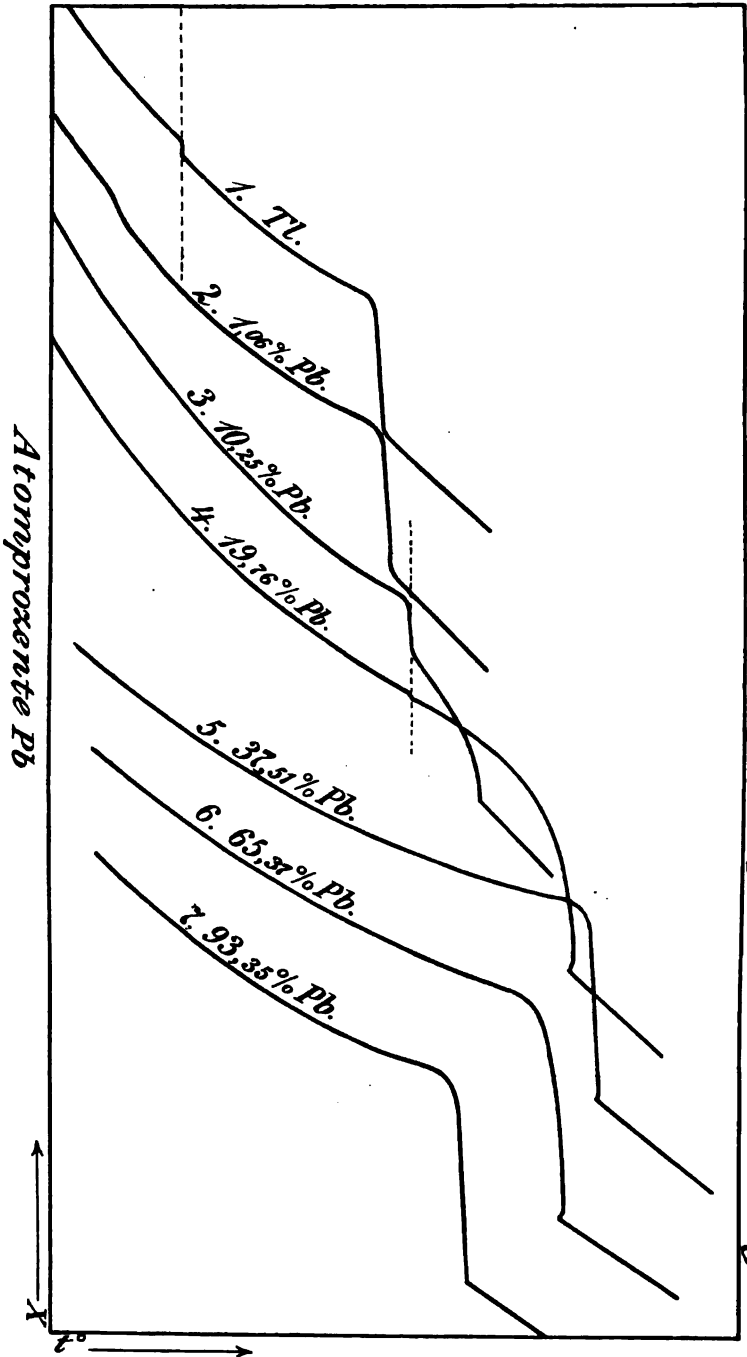
Tl_2Pb Tl_2Pb_2

Fig. 1.



Abkühlungskurven der Thalliumbleilegierungen.

Fig. 2.



wandlungspunkt *O* (Fig. 1) bedingt ist. Auf die Existenz des letzteren hat kürzlich Levin¹ hingewiesen.

Legierungen mit einem Gehalt von 0—5.5 Atomprozent Pb erstarren kontinuierlich in einem kleinen Temperaturintervall. Als Beispiel diene die Abkühlungskurve Nr. 2 (Fig. 2), die für eine Legierung mit 1.06 Atomprozent Pb gezeichnet ist. Bei 5.0 Atomprozent Pb übersteigt das genannte Intervall nicht 2°. Ein derartiges Verhalten deutet auf eine unbedeutende Differenz in der Konzentration der flüssigen und krystallinischen Phasen und auf ein dichtes Beieinanderliegen der entsprechenden Linien *AB* und *AE*. Der Maximalgehalt an Blei in der festen α -Lösung beträgt bei der Temperatur des Umwandlungspunktes *B* etwa 6.5 Atomprozent (Punkt *E*). Für eine Änderung dieser Konzentration mit der Erniedrigung dieser Temperatur liegen keine Andeutungen vor, demgemäß ist die Linie *Ee* nur annäherungsweise gezeichnet.

Die Bildung der α -Mischkrystalle erniedrigt den Punkt *O* der polymorphen Umwandlung des Thalliums bedeutend, aber zugleich vermindert sich auch die Ausdehnung der beobachteten Haltepunkte; bei 4.08 Atomprozent Pb sind letztere schon nicht mehr bemerkbar. Die Linie *OP* (Fig. 1) stellt die untere Grenze der Existenz der festen α -Lösungen dar, die hier unter Abscheidung einer unterhalb 227° beständigen Modifikation des Thalliums zerfallen.

Der zweite Zweig *BCMD* des Diagramms ist durch sein Temperaturmaximum *C* bemerkenswert. Vom Umwandlungspunkt *B* aus steigt die Schmelztemperatur allmählich bis 380.3° bei einem Gehalt von 35.7—37.5 Atomprozent Pb. Bei weiterer Vergrößerung des Bleigehaltes wird ein stetiges Fallen der Schmelzkurve bis zur Schmelztemperatur des reinen Bleies = 327.7° (*D*) beobachtet.

Das Maximum *C* unterscheidet sich von analogen Punkten bei anderen Metallegierungen dadurch, daß die ihm entsprechende atomare Konzentration $\text{Pb:Tl} = 1:1.67\text{—}1.83$ sich nicht durch ein einfaches Proportionalitätsverhältnis ausdrücken läßt. Die wiederholt für verschiedene Thallium- und Bleipräparate beobachteten Werte bewegen sich zwischen den einfachen Atomverhältnissen $\text{Pb:Tl} = 1:2$ (33.33 Atomprozent Pb) und $2:3$ (40 Atomprozent Pb).

Die Änderung der Temperatur beim dystektischen Punkt *C* erfolgt sehr allmählich, weshalb die Schmelzkurve hier sehr stark gewölbt ist. Eine derartige Erscheinung steht zweifellos in Zu-

¹ LEVIN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 37.

sammenhang mit der Bildung fester Lösungen zu beiden Seiten des Punktes *C*. Die Abkühlungskurven in diesem Gebiet haben eine Gestalt, wie sie für das Erstarren einheitlicher Substanzen charakteristisch ist. Sie weisen ein minimales Krystallisationsintervall auf, das unter den gegebenen Versuchsbedingungen erhalten werden kann (vgl. Nr. 5, Fig. 2).

Eine analoge Gestalt der Kurven ist auch anderen Punkten des Zweiges *CMD* eigentümlich. Der Unterschied liegt nur in der GröÙe des Krystallisationsintervalles; letzteres vergrößert sich mit der Zunahme des Bleigehaltes und erreicht 2.5° bei 60—70 Atomprozent Pb. Dagegen nimmt seine GröÙe mit der Annäherung der Zusammensetzung an 100% Pb (*D*) allmählich ab.

Als typische Beispiele mögen die in Fig. 2 dargestellten Abkühlungskurven Nr. 6 (65.37 Atomprozent Pb) und Nr. 7 (93.35 Atomprozent Pb) dienen.

Andere Verhältnisse liegen bei den auf der anderen Seite des Maximums *C*, auf Zweig *CB*, liegenden Legierungen vor; zugleich mit der Verringerung des Bleigehaltes vergrößert sich das Erstarrungsintervall allmählich und erreicht seinen größten Wert bei 25 Atomprozent Pb; hierbei erscheint auf den Abkühlungskurven ein zweiter Haltepunkt, bei der Temperatur des Übergangspunktes *B* (310.4°). Die Krystallisationsdauer bei diesem Haltepunkt steigt mit der Annäherung an Punkt *E* (6.5 Atomprozent Pb).

Die Kurven Nr. 3 und 4 (Fig. 2) sind für die Konzentrationen zwischen 6.5 und 24.7 Atomprozent Pb charakteristisch und durch die Regelmäßigkeit ihrer Gestalt bemerkenswert.

Bekanntlich drückt sich in den Abkühlungsdiagrammen das Krystallisationsintervall durch eine gegen die Zeitachse konkav gekrümmte Kurve aus, während der Erkaltingsprozess des schließlich erstarrten Körpers durch eine konvexe Linie dargestellt wird. Beim Fehlen von Überkaltungserscheinungen muß der dem Krümmungswechsel $\frac{d^2 t}{dx^2}$ (wo *t* = Temperatur, *x* = Zeit) entsprechende Flexionspunkt die schließliche Erstarrungstemperatur wiedergeben, unterhalb deren flüssige Substanz nicht mehr existiert. Für binäre Systeme mit einem Umwandlungs- oder eutektischen Punkt muß der Krümmungswechsel mit der Temperatur der genannten Punkte zusammenfallen; fehlen jedoch letztere auf der Abkühlungskurve, so bezeichnet der Flexionspunkt die untere Grenze der Erstarrung der festen Lösung.

Einen solchen bei kleinen Krystallisationsintervallen anzutreffenden Fall beobachten wir auch für die Thalliumlegierungen auf Zweig BC .¹ Wie die Abkühlungskurven Nr. 2 und 3 (Fig. 2) zeigen, findet nämlich der Übergang von der Konvexität zur Konkavität bei der Temperatur des Umwandlungspunktes B statt. Demgemäß bieten die Flexionspunkte der Abkühlungskurven der Legierungen mit 24.7—37.5 Atomprozent Pb, die keinen zweiten Haltepunkt bei 310.4° haben, die Möglichkeit, die unteren Krystallisationsgrenzen der festen Lösungen zu finden und die durch die Linie FC (Fig. 1) ausgedrückte Konzentration der letzteren festzustellen.

Die angeführten Daten erlauben den Schluss, daß Zweig $BCMD$ der Ausscheidung einer festen Phase veränderlicher Zusammensetzung entspricht, die wir mit β bezeichnen wollen; ihre Konzentration wird durch die Linie $DNCff$ angedeutet. Aus Mangel an faktischen Daten ist das Stück Ff , das die Zusammensetzung der festen β -Lösungen unterhalb des Umwandlungspunktes B wiedergibt, nur annähernd konstruiert, aber man kann annehmen, daß es wenig von der Vertikalen abweicht.

Die festen β -Lösungen krystallisieren gleich dem Blei in regulären Oktaedern und können ihre Konzentration innerhalb sehr weiter Grenzen (24.7—100 Atomprozent Pb) ändern.

Auf diese Weise haben wir in dem System Thallium-Blei im Umwandlungspunkt B eine Lücke zwischen 6.5 und 24.7 Atomprozent Pb, die zwei Arten fester Lösungen scheidet.

1. Feste α -Lösungen (0—6.5 Atomprozent Pb): Scheiden sich in Form einer oberhalb 227° beständigen Thalliummodifikation aus.

2. Feste β -Lösungen (24.7—100 Atomprozent Pb). Krystallisieren in regulären Oktaedern.

Die Struktur der Thallium-Blei-Legierungen.

Das metallische Thallium tritt wenigstens in zwei polymorphen Modifikationen auf.

Die bei gewöhnlicher Temperatur und unterhalb 227° beständige Modifikation krystallisiert sehr leicht. Bei der Ausscheidung des Thalliums aus den Lösungen reiner Salze durch Elektrolyse oder bei der Ausfällung durch Zink werden schöne baumartige Formen

¹ Bei beträchtlicheren Krystallisationsintervallen fällt der Flexionspunkt auf der Abkühlungskurve nicht mit der Temperatur des Umwandlungs- oder eutektischen Punktes zusammen, sondern liegt oberhalb desselben.

erhalten. Legt man in eine dünne Schicht einer Lösung von Schwefelthallium, die zwischen zwei Deckgläschen eingeschlossen ist, ein oder zwei Körnchen metallisches Zink, so kann man mit dem Mikroskop bequem die Krystallisation des Thalliums beobachten. Das Metall scheidet sich in Form sechsstrahliger Sterne aus, deren einzelne Strahlen sich unter einem Winkel von 60° schneiden. Die Photographie einer dieser Formen, die in der Aluminiumkamera von FUESS kopiert ist, ist in Fig. 1, Tafel XI, wiedergegeben.

Bei langsamer Ausscheidung verdicken sich die einzelnen Strahlen der Dendriten und gehen schliesslich in gleichseitige hexagonale Tafeln von stahlgrauer Farbe über (vgl. Fig. 2, Tafel XI). Derartige Gestaltungsformen sind gewöhnlich Substanzen mit hexagonaler Symetrie eigentümlich. In welchem System die zwischen 227° und 301° beständige Modifikation des Thalliums krystallisiert, konnten wir bisher mit Sicherheit nicht feststellen.

Bei Versuchen, dieses Metall nach dem Verfahren von Fr. STOLBA¹ zu krystallisieren, wurden feine, glänzende Nadeln mit undeutlichen Konturen und ohne besondere Regelmässigkeit der Gestalt erhalten. Unzweifelhaft ist nur, dass die Krystallisation des Thalliums von der des Bleies durchaus verschieden ist.

Letzteres Metall krystallisiert bekanntlich im regulären System, und bis jetzt sind für dasselbe keine anderen polymorphen Formen beobachtet worden. Rechtwinklige, den regulären Oktaedern angehörige Formen kann man sehr leicht entdecken; so erhalten wir unter Benutzung des Verfahrens von Fr. STOLBA für Blei und seine Legierungen sehr schöne Präparate. Zu diesem Zweck gieisse man das flüssige Metall in eine innen mit Asbestpapier ausgelegte Pappschachtel; sobald eine gewisse Menge der Substanz erstarrt ist, gieisse man mit einer schnellen Neigung der Schachtel den flüssig gebliebenen Teil ab. In Fig. 3, Tafel XI, sind die auf die beschriebene Weise erhaltenen oktaedrischen Dendriten von reinem Blei mit ihren charakteristischen, unter einem Winkel von 90° angeordneten Achsen dargestellt.

Genau dieselbe Krystallisationsform finden wir bei der ganzen Reihe von festen β -Lösungen des Bleies mit Thallium (24.7—100 Atomprozent Pb), die dem Zweige *BCMD* des Diagrammes entsprechen. Fig. 5, Tafel XI, gibt die oktaedrischen, aus einer Bleilegierung mit 13.6% Tl ausgeschiedenen Krystalle wieder. In der Zeichnung

¹ STOLBA, *Journ. prakt. Chem.* 89, 122.

ist die zehnfach vergrößerte Oberfläche des nach dem obigen Verfahren dargestellten Präparates abgebildet. Besonders deutlich zeigt sich die Fähigkeit zur Krystallisation bei den Legierungen, deren Konzentration dem Temperaturmaximum *C* naheliegt. Die Oberfläche solcher Klumpen besteht immer aus vollkommen ausgebildeten rechtwinkligen Dendriten, wie aus Fig. 4, Tafel XI ersichtlich ist. Die Aufnahme ist mit einem ZEISS'schen Mikroplanar mit einer Brennweite von 25 mm gemacht worden.

Ganz dieselben rechtwinkligen Dendriten werden auch auf der Oberfläche des erstarrten Metalls bei der Ausscheidung des Bleies aus seinen Legierungen mit Zinn beobachtet.

Die Herstellung von Schliffen auf dem üblichen Wege erweist sich für die Legierungen aus Thallium und Blei wegen der Weichheit dieser Stoffe als unmöglich. Brauchbare Präparate kann man beim Erstarren des flüssigen Metalles auf einer polierten Glas- oder Stahlplatte erhalten. Dieses Verfahren haben EWING und ROSENHAIN¹ angewendet; es ergibt, wie unsere Beobachtungen zeigen, in vielen Fällen schöne Resultate. Aber die Blei-Thallium-Legierungen haften sehr fest an den Platten, besonders denen aus Glas; sie abzutrennen, ohne die weiche Oberfläche des Präparates zu beschädigen, ist ziemlich schwierig. Je mehr Thallium sie enthält, um so fester haftet die Legierung; aller Wahrscheinlichkeit nach steht dieses Verhalten im Zusammenhang mit der Fähigkeit der thalliumreichen Legierungen, sich beim Schmelzen an der Luft leicht zu oxydieren.

In jedem Fall geben die Legierungen mit einem Gehalt von 25—100 Atomprozent Pb beim Gießen auf die polierten Platten Oberflächen, die mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure angeätzt und der mikroskopischen Betrachtung unterworfen werden können.

Die Präparate mit einem Gehalt von 25—100 Atomprozent Pb lieferten ein und dieselbe Zeichnung, wie sie einheitlich erstarrten Substanzen eigentümlich ist: polygonale Körner, die unter der Einwirkung verdünnter Salzsäure ziemlich schwierig angegriffen und hierbei ziemlich gleichmäßig gefärbt werden. An ihren Berührungsgrenzen ist eine den Zwischenraum füllende Substanz selbst bei stärkeren Vergrößerungen nicht zu bemerken. Die Umrisse der einzelnen Körner werden sehr deutlich von feinen Linien gebildet.

Eine derartige Struktur beweist deutlich die Ausscheidung einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen, die dem Zweige *BCMD*

¹ EWING und ROSENHAIN, Bull. de la Soc. d'Encouragement 1900, S. 211.
Z. anorg. Chem. Bd. 52.

entsprechen. Die Legierung mit 15% Pb gibt schlechte Präparate; aber nichtsdestoweniger sind auf Bruchstücke der Oberflächen, die von den Tafeln zu trennen sind, nach dem Anätzen mit schwacher Salzsäure helle rechtwinklige Dendriten sichtbar, die sich scharf von der die Zwischenräume ausfüllenden dunklen Substanz unterscheiden. Die genannte Legierung liegt innerhalb der Grenzen der Lücke EF (Fig. 1) und muß demgemäß aus einem mechanischen Gemisch der festen α - und β -Lösungen bestehen. Erstere erscheinen in Form heller Dendriten, während die thalliumreicheren und unter der Einwirkung der Salzsäure stärker veränderten festen β -Lösungen das zweite, dunkel gefärbte Strukturelement bilden.

So erhalten wir also beim Studium der Krystallisation und der Mikrostruktur Resultate, die mit den Daten der thermischen Methode vollkommen übereinstimmen.

Bei den festen β -Lösungen kann man ein isomorphes Gemisch von Blei mit einer im freien Zustande unbekannten Modifikation des Thalliums annehmen, die in regulären Oktaedern krystallisiert. Das nächste Analogon des Thalliums in der 3. Gruppe des periodischen Systems — das Indium — scheidet sich nach Beobachtungen von SACHS¹ anscheinend in Krystallen dieser Form aus. Demnach war es zur Bestätigung der gemachten Annahme nicht uninteressant, das Verhalten des Bleies zum Indium zu untersuchen.

Wie die unten mitgeteilten experimentellen Daten zeigen, gibt letzteres Metall mit Blei eine ununterbrochene Mischungsreihe, die ihrer Krystallform nach den festen β -Lösungen des Thalliums mit Blei vollkommen analog ist.

II. Indium und Blei.

In den Versuchen wurde ein Indiumpräparat von KAHLBAUM benutzt, das sich als genügend rein erwies; nach unseren Bestimmungen schmolz es bei 154.0°, während in der Arbeit von THIEL² die Schmelztemperatur dieses Metalles zu 155.0° angegeben wird. In Anbetracht der Kostbarkeit des Ausgangsmateriales war es notwendig zum Versuch nicht mehr als 2.5 g Indium, nur eine kleine

¹ SACHS, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 38 (1903), 495.

² THIEL, *Ber.* 37 (1903), 175. Nach früheren Untersuchungen wurde die Schmelztemperatur des Indiums beträchtlich höher angenommen (176° nach CL. WINKLER).

Menge zu verwenden. Die abgewogenen Mengen der einzelnen Metalle wurden unter einer Paraffinschicht in einem kleinen Glasröhrchen von etwa 8 mm Durchmesser geschmolzen, das in einer eisernen, mit Paraffin gefüllten Wanne stand. Die genaue Wägung der Reguli nach Beendigung der Beobachtungen zeigte nur ganz unbedeutende Abweichungen gegen das Anfangsgewicht.

Die Messung der Erstarrungstemperaturen wurde teils mit dem in $\frac{1}{10}$ Grade eingeteilten Quecksilberthermometer von ANSCHÜTZ ausgeführt, teils mit dem Registrierapparat. Im letzteren Fall wurde in den Stromkreis des Thermoelements ein Ergänzungswiderstand (800 Ohm) eingeschaltet, so daß 1 mm der Skalenteilung des Spiegelgalvanometers (Siemens & Halske) 1.58° bei $230-330^\circ$ entsprach. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt und graphisch in Fig. 3 wiedergegeben.

Für alle Konzentrationen haben die Abkühlungskurven eine Form wie sie einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen eigentümlich ist; die Änderungen der Temperaturen des Krystallisationsbeginnes in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration sind durch die Linie *ALB* wiedergegeben, die zwischen den Schmelzpunkten des Bleies und Indiums verläuft. Bekanntlich sind derartige Schmelzdiagramme für viele typische Paare isomorpher Substanzen charakteristisch. Hierher gehören die binären Systeme: Silber-Gold, Wismut-Antimon, p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol u. a. Roozeboom rechnet sie zum ersten Typus seiner Einteilung der Mischkrystalle.

Zuerst erhöht die Zufügung von Blei (0—10 Atomprozent) die Schmelztemperatur des Indiums sehr wenig, aber zwischen 10 und 20 Atomprozent Pb steigt die Schmelzkurve rasch nach oben und behält eine beträchtliche Strecke lang die Form einer geraden Linie.

Die punktierte Linie *ASB* ist auf Grund der Daten über die Endtemperaturen der Erstarrung eingetragen; sie stellt die Konzentrationsänderungen der festen Lösungen als Funktion der Temperatur dar. Sehr wahrscheinlich ist es, daß diese Kurve nicht vollständig dem Gleichgewicht entspricht, das sich zwischen den Zusammensetzungen der flüssigen und festen Phasen eingestellt hat, und daß sie beim Arbeiten mit kleineren Abkühlungsgeschwindigkeiten noch näher zur Linie *ALB* für die flüssigen Phasen verlaufen kann.

Die isomorphen Gemische des Indiums mit Blei zeichnen sich durch ihre bemerkenswerte Fähigkeit zur Krystallisation aus. Die

Tabelle 2.
Legierungen des Indiums mit Blei.

Nr.	Angewandt in g		Atomprocente		Krystallisations- beginn
	In	Pb	In	Pb	
1	2.4741	—	100.00	0.00	154.0
2	—	0.1606	98.46	1.54	154.0
3	—	0.3340	98.07	1.93	154.7
4	—	0.5177	89.31	10.69	156.5
5	—	0.7231	86.65	13.35	160.0
6	—	0.9720	82.21	17.79	165.6
7	—	1.4179	75.95	24.05	178.0
8	—	1.8175	69.37	30.63	191.6
9	2.4646	6.4875	40.82	59.18	254.1
10	—	9.8600	31.14	68.85	267.5
11	—	14.9400	23.08	76.92	289.1
12	0.7839	8.2400	14.75	85.25	307.5
13	0.1656	5.7640	0.00	100.00	327

Indium u. Blei.

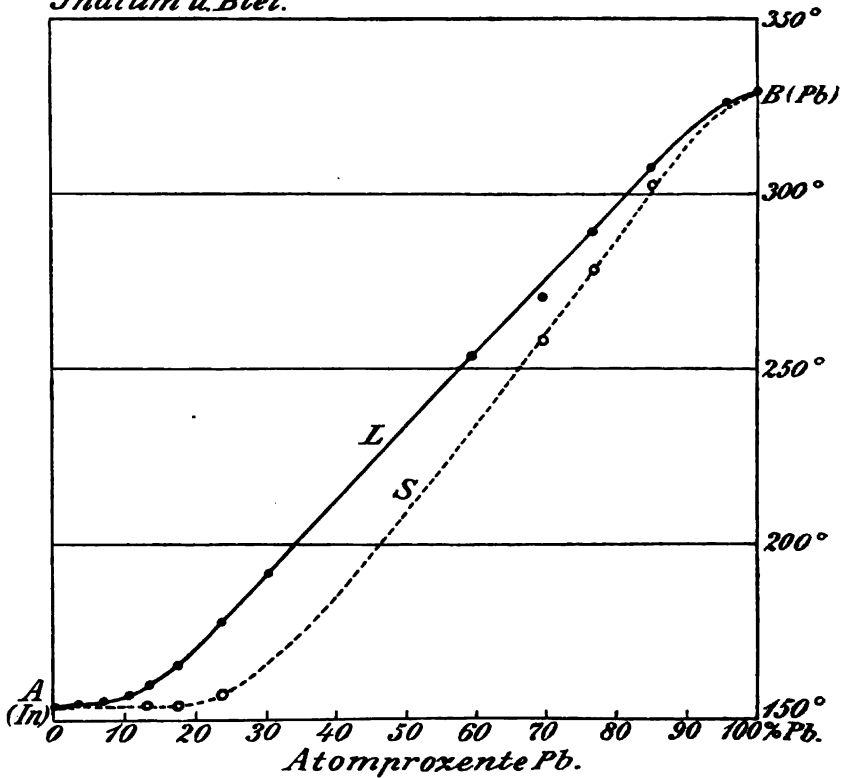


Fig. 3.

Oberfläche der erstarrten Reguli ist dicht mit schön ausgebildeten rechtwinkligen Dendriten bedeckt, die in ihrer Gestalt Oktaedern des regulären Systems entsprechen. Eine dieser Krystallisationen ist in Fig. 6, Tafel XI, wiedergegeben.

Die Aufnahme stellt die mit einem 25 mm-Mikroplanar von ZEISS aufgenommene Oberfläche einer Legierung mit 40.4 Atomprozent In dar. Augenscheinlich haben wir hier dieselben Krystallitenform vor uns, die den festen β -Lösungen des Thalliums mit Blei eigentümlich und in Fig. 4 und 5, Tafel XI, dargestellt sind.

Man kann es demnach als bewiesen gelten lassen, daß die beiden analogen Elemente — Indium und Thallium — die Fähigkeit besitzen, mit Blei isomorphe Gemische zu geben, die in regulären Oktaedern krystallisieren. Das Indium bildet eine beständige, dem regulären System angehörende Modifikation, liefert eine ununterbrochene Reihe von Gemischen, während für das freie Thallium eine ähnliche Modifikation unbekannt ist. Demgemäß können sich die isomorphen Gemische nicht in allen Verhältnissen bilden, sondern hören bei 75.3 Atomprozent Tl¹ auf. Eine solche Reihe haben wir mit der Benennung „feste β -Lösungen“ bezeichnet.

¹ Unter Benutzung der angeführten Daten muß man den Schluß ziehen, daß das Indium mit dem Thallium isomorphe Gemische mit einer Lücke bilden muß. Unsere Untersuchungen über die Schmelzbarkeit von Gemischen der genannten Metalle stimmen mit dieser Schlußfolgerung vollständig überein. Die Beobachtungen wurden mittels des Registrierapparates unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie dies für die Legierungen des Indiums mit Blei beschrieben worden ist. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.
Legierungen des Indiums mit Thallium.

Nr.	Atomprocente		Erstarrungstemperatur in °	
	In	Tl	Beginn	Umwandlungspunkt
1	100.00	0.00	154.0	—
2	95.88	4.12	154.0	—
3	73.72	26.28	158.6	—
4	61.80	38.70	169.8	—
5	50.25	49.75	216.3	180.0
6	37.87	62.13	228.9	—
7	25.51	74.49	256.5	—
8	12.23	87.77	284.0	—
9	0.00	100.00	301.0	—

Gemäß der Einteilung der Mischkrystalle nach ROOZEBOOM¹ müssen wir die Legierungen des Thalliums mit Blei zu dem kombinierten, eine Vereinigung des zweiten und vierten Haupttypus darstellenden Typ rechnen, d. h. Kombination eines isomorphen, ein Maximum aufweisenden Gemisches (Typus II) mit einer Lücke in der Kontinuität beim Umwandlungspunkt (Typus IV).

Die binären zu Typus II gehörigen Systeme sind bis jetzt nur in sehr begrenzter Zahl bekannt. Hierher gehören die Mischkrystalle aus 1, 2, 4, 6- und 1, 2, 4, 5-Tribromtoluol von JAEGER² und auch die der d- und l-Karboxime, die ADRIANI³ untersucht hat.

Die chemische Natur der oben beschriebenen β -Lösung erheischt eine eingehendere Betrachtung. Die Übereinstimmung der faktischen Daten und der Analogieschluss beweisen, daß wir hier die Erscheinung einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Komponenten haben, ohne daß die Einheitlichkeit in der festen Phase dadurch aufgehoben wäre.

Das Gleichgewicht des Phasenkomplexes: Fest — Flüssig, der ein Maximum der Schmelztemperatur der unterbrochenen isomorphen Mischungsreihe aufweist, hat in gewisser Beziehung ein gleiches Verhalten wie das Zwei-Phasen-System: Flüssigkeit — Dampf

Das Schmelzdiagramm dieses binären Systems besteht aus zwei Zweigen, die sich in einem Umwandlungspunkt bei 180° (44.5 Atomprozent Tl) schneiden.

Die untere Kurve ist konvex gegen die Konzentrationsachse geneigt und steigt sehr langsam von der Schmelztemperatur des Indiums auf 180.0° (44.5 Atomprozent Tl); sie entspricht den festen Lösungen des Thalliums in Indium (reguläres System), deren Zusammensetzung von 0—48.5 Atomprozent Tl variiert.

Der obere, zu den Legierungen von 44.5—100 Atomprozent Tl gehörige Zweig des Diagramms ist konkav zur Konzentrationsachse gekrümmt. In diesem Gebiete scheiden sich feste Lösungen des Indiums in Thallium mit einem Gehalt von 56—100 Atomprozent Tl aus. Ein derartiges Verhalten zeigt, daß sich zwischen 48.5 und 56 Atomprozent Tl eine Lücke in der Kontinuität zwischen den zwei genannten Reihen fester Lösungen befindet. Die Existenz dieser Lücke verrät sich auf den Abkühlungskurven durch zwei die Grenzen der entsprechenden Krystallisationsintervalle bestimmende Haltepunkte. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit einem Gehalte von 0 bis 44.5 Atomprozent Tl und 56—100 Atomprozent Tl haben den zweiten Haltepunkt nicht; diese Eigenschaft ist für die typischen festen Lösungen charakteristisch.

¹ ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 463.

² JAEGER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 39 (1904), 170.

³ ADRIANI, *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 453.

bei Existenz eines Dampfdruckminimums. Die Erhöhung der Schmelztemperatur des festen Stoffes und die Verringerung des Dampfdruckes der Flüssigkeit über die Grenzen der entsprechenden Größen für die Komponenten hinaus spricht in beiden Fällen für die Bildung chemischer Verbindungen mit neuen Eigenschaften.

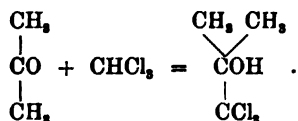
Die Existenz binärer Gemische mit einem Minimum des Dampfdruckes ist zuerst von D. KONOWALOW¹ nachgewiesen worden; gegenwärtig sind sie in erheblicher Anzahl bekannt und wiederholten Untersuchungen unterworfen worden. Bei allen bisher untersuchten Fällen kann man die Wirkung chemischer Affinitätskräfte als erwiesen oder wenigstens als sehr wahrscheinlich ansehen.² Es genügt, hier anzuführen, daß zu dieser Kategorie ein System wie $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ gehört, das ein Hydrat H_2SO_4 liefert, sowie die bekannten Beispiele der konstant siedenden wässerigen Lösungen der Mineralsäuren (HCl , HBr , HNO_3), die ROSCOE untersucht hat.

Nach Analogie kann man auf chemische Wechselwirkung zwischen den Komponenten eines binären isomorphen Gemisches beim Vorhandensein eines Maximums der Schmelztemperatur schließen. Ähnlich wie dies für Dampfdruckminima beobachtet wird, könnte man auch eine Verschiebung des dystektischen Punktes der festen Lösungen unter dem Einfluß der das Gleichgewicht bedingenden Faktoren erwarten, z. B. bei Änderung des Druckes oder bei Einführung eines dritten Stoffes.

Im Einklang mit diesen Schlussfolgerungen stehen die Ergebnisse einer Untersuchung von N. KURNAKOW und N. PODKOPAJEFF über

¹ D. KONOWALOW, Über den Dampfdruck der Lösungen, S. 33; *Wied. Ann.* 14 (1881), 34.

² Vergl. die allgemeine Übersicht in dem Buche von ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 43. In dem von J. ZAWIDSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 129, untersuchten System Aceton-Chloroform muß man auch das Auftreten einer chemischen Wechselwirkung als möglich zugeben. Nach den Beobachtungen von WILLGERODT, *Ber.* 14, 2451; 16, 1585; A. FAWORSKI und P. OSTROPLATOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 27, 36; 28, 47, geht Aceton eine Verbindung mit Chloroform ein unter Bildung von Aceton-Chloroform oder Trichlortrimethylkarbinol:



Die Reaktion geht bei Gegenwart von festem Ätzkali vor sich.

die Schmelzbarkeit des ternären Systems Tl—Pb—Sn. Die eutektische, das Gleichgewicht der Zinnkrystalle mit der festen β -Phase (genauer — mit der ternären festen β -Lösung von Thallium, Blei und Zinn) bestimmende Kurve hat ein sehr scharfes Maximum bei 186.5, wo das Atomverhältnis Tl:Pb = 1:2.5 stark zur Seite des Bleies neigt, im Gegensatz zu der entsprechenden GröÙe im dystektischen Punkt C der binären Legierung, wo das Atomverhältnis Tl:Pb = 1.7—1.8:1 ist.

Außerdem muß man in Betracht ziehen, daß das Maximum C mehr als 50° über der Schmelztemperatur des Bleies als des schwerer schmelzbaren der das System bildenden Stoffes liegt. Bei anderen Legierungen des Bleies oder Thalliums, z. B. Pb—Na, Pb—Te, Tl—Na, Tl—K, weist ein solches Verhalten deutlich auf das Vorliegen einer chemischen Verbindung hin.

Der Vergleich der Systeme Pb—Na und Pb—Tl, die beide dystektische Punkte besitzen, führt auf den Gedanken, daß in der Vereinigung mit Blei das Thallium die Rolle eines Alkalimetalles spielt. Bekanntlich kommen diesem Element in der ganzen Reihe von Säureverbindungen vom Typus Tl X die Funktionen eines Alkalis zu. Infolgedessen können sich in dem freien Thallium gleichzeitig zwei verschiedene Funktionen vereinigt finden: die eines Alkali- und die eines säurebildenden (Schwer-) Metalles; diese Doppelnatur bedingt auch die Besonderheit seines chemischen Charakters.

Nichtrationale dystektische Punkte werden beim Thallium nicht nur in seinen Legierungen mit Blei beobachtet, sondern auch mit anderen Schwermetallen, z. B. Wismut.¹ In dem binären System Tl—Bi liegen die Temperaturmaxima zwischen den eutektischen Gemischen. Dank diesem Umstand hat das Schmelzdiagramm der genannten Legierung dieselbe äußere Gestalt, durch die in anderen Fällen das Vorliegen typischer chemischer Verbindungen festgestellt wird.

Man könnte einwenden, daß die Konzentration der festen β -Lösung des Thalliums in Blei innerhalb sehr weiter Grenzen variiert, während für die Substanzen, die seit PROUST² als die „wahren“ chemischen Verbindungen (*combinaisons réelles*) angesehen werden, die Zusammensetzung unverändert bleibt.

¹ N. KUENAKOW und S. ŽEMČUŽNYJ, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38, Sitzung vom 11. Mai 1906.

² PROUST, *Ann. Chim.* 32 (1799), 31. 45.

Indessen ist uns gegenwärtig schon eine große Zahl unzweifelhafter chemischer Verbindungen bekannt, die fähig sind, mit einem Überschufs ihrer Komponenten feste Lösungen zu bilden, wodurch die Konzentration der festen Phase beträchtlichen Änderungen unterworfen wird. Unter den gegenseitigen Verbindungen der Metalle oder „Metallide“ sind solche Fälle besonders häufig.

Als Beispiel kann man die folgenden binären Substanzen anführen, die mit beiden Komponenten Mischkrystalle bilden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	Zusammensetzung d. dystekt. Punktes in Atom-%	Grenzen der Konz. der festen Lösngn. in Atom-%	
β Cu ₃ Sb	25.00 Sb	19.2 — 31.5 Sb	A. BAIKOW ¹
Ni ₂ Si	33.33 Si	27.6 — 39.7 Si	W. GUERTLER u. G. TAMMANN ²
MgAg	50.00 Ag	34.57 — 62.6 Ag	S. ŻEMCZOŹNYJ ³
ZnAu	50.00 Au	42.5 — 63.6 Au	VOGEL ⁴

Die festen Lösungen des Antimonides Cu₃Sb und des Silicides Ni₂Si zerfallen bei Erniedrigung der Temperatur infolge der Bildung neuer polymorpher Modifikationen. Bei dem Argentid MgAg und dem Aurid ZnAu wurden derartige Zersetzungen nicht beobachtet.

Für salzartige Stoffe sind analoge Schwankungen in der Zusammensetzung bei dem Doppelsalz HgJ₂·2AgJ⁵ festgestellt.

Daraus folgt, daß die Konstanz der Konzentration der festen Phase nicht notwendig als Beweis für eine chemische Verbindung gelten kann. Die Beweise für die Zugehörigkeit der Metallide der Tabelle 4 zur Klasse der bestimmten Verbindungen gründen sich nicht auf die Konstanz der Zusammensetzung der festen Substanz,

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, III; Bulletin de la Soc. d'Encouragement 1903, S. 658.

² Z. anorg. Chem. 48 (1906), 93.

³ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 (1906), 33; Z. anorg. Chem. 49 (1906), 400.

⁴ Z. anorg. Chem. 48 (1905), 320.

⁵ STEGER, Zeitschr. phys. Chem. 43 (1902), 595.

da die Konzentration der festen Phase veränderlich erscheint, sondern auf die Konstanz der Gewichtsverhältnisse, die den dystektischen Punkten oder den charakteristischen Linien in den Zustandsdiagrammen der Gleichgewichtssysteme entsprechen.

Die Summe aller angeführten Daten weist unzweifelhaft auf eine chemische Wechselwirkung zwischen Thallium und Blei in der β -Lösung hin. Der einzige beträchtliche Unterschied der letzteren von den typischen bestimmten Verbindungen liegt in dem Fehlen eines einfachen Atomverhältnisses im dystektischen Punkt *C*.

Dieselben Eigentümlichkeiten treten auch bei den Temperaturmaxima des Systems Tl-Bi zutage; viele Tatsachen deuten hier auf das Vorhandensein einer ähnlichen Erscheinung.¹

Bestünde für das Dystektikum *C* ein einfaches Atomverhältnis, so könnte man unbedenklich die β -Phase als isomorphes Gemisch eines bestimmten Thalliumplumbides mit seinen beiden Komponenten ansehen.

Blieben wir auf rein experimentellem Boden, so müssen wir mit demselben Recht diese Substanz als beständige chemische Verbindung veränderlicher Zusammensetzung betrachten, die unzersetzt im dystektischen Punkt schmilzt, jedoch nicht dem Gesetz der einfachen Atomverhältnisse gehorcht, d. h. wir müssen sie als chemisches Individuum veränderlicher Zusammensetzung betrachten. Sie erscheint als der typische Vertreter der großen Klasse der unbestimmten Verbindungen.

Die Existenz einer derartigen Körperklasse spricht deutlich zugunsten der Definition chemischer Verbindungen, die von BERTHOLLET zu Beginn des vorigen Jahrhunderts aufgestellt wurde: „Verbindungen, die sich unter einer kleinen Kontraktion bilden, können sich in allen Gewichtsverhältnissen bilden; ihre Zusammensetzung ist nur durch die Grenzen der Sättigung eingeschränkt.“²

Man sieht, daß der in der Geschichte der Chemie so berühmte Streit zwischen BERTHOLLET und PROUST heute von neuem aufgenommen werden muß. In den hundert seit seiner Beendigung verflossenen Jahren hat sich in der Wissenschaft eine große

¹ Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört zu derselben Kategorie auch das von uns beobachtete Dystektikum bei den Legierungen des Thalliums mit Quecksilber, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 (1901), 586; *Z. anorg. Chem.* 30, 106.

² C. L. BERTHOLLET, *Essai de statique chimique*, Vol. I, (1803), p. 373.

Menge faktischer Daten angesammelt, und vor allem besitzen wir jetzt neue und vollkommenere experimentelle Untersuchungsmethoden. Der Stand unserer Kenntnisse erlaubt uns schon jetzt den Schluß, daß der Sieg PROUSTS über seinen genialen Gegner nur ein temporärer war.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XL.

Über Blei-Thalliumlegierungen.

Von

KURT LEWKONJA.

Mit 1 Figur im Text.

Über die Legierungen von Blei und Thallium liegen bereits mehrere Untersuchungen vor. So gibt CARSTANJEN¹ an, daß Blei und Thallium in gleichen Äquivalenten zusammengeschmolzen eine weiche Legierung von der Farbe des Bleis bilden.

HEYCOCK und NEVILLE teilen mit,² daß durch Zusatz von Blei der Schmelzpunkt des Thalliums erhöht wird. An einer anderen Stelle geben sie an,³ daß sie Blei mit Thallium in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen aber keine Änderung des Schmelzpunktes hätten beobachten können. Schließlich konstatierten sie,⁴ daß der Schmelzpunkt des Thalliums durch Zusatz von 2.580 Atomproz. Blei um 5.3° erhöht wird und daß die Erhöhung des Schmelzpunktes pro 1 Atomproz. Blei im Mittel 2.20° betrug.

KURNAKOW und PUSCHIN haben diese Untersuchungen fortgesetzt und den Verlauf der Schmelzkurve der Blei-Thalliumlegierungen bestimmt.⁵ Ihre Schmelzkurve zeigt zunächst einen scharfen Knick bei 5% Blei und einer Temperatur von 312° C. Sodann steigt die Kurve steiler an und hat bei etwa 33.5% ein flaches Maximum, welches zwischen 33,37—40% Blei liegt. Diesen Zusammen-

¹ *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 83.

² *Chem. Centrbl.* 1894 I, 266.

³ *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 910.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894), 35.

⁵ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32 I (1900), 830 u. 33 (1901), 565.

setzungen entsprechen die Formeln PbTl_2 bis Pb_2Tl_3 . Darauf fällt die Temperatur bis 328° , dem Schmelzpunkt des Bleis. Die Verfasser fügen noch hinzu, daß die dem Beginn der Krystallisation entsprechenden Haltepunkte der Schmelzen mit 40—100 % Blei besonders deutlich ausgeprägt waren.

Da aber aus dem Verlauf der Schmelzkurve die Vorgänge bei der Krystallisation in genügender Vollständigkeit nicht abgeleitet werden können, habe ich versucht, ein vollständiges Zustandsdiagramm der Blei-Thalliumlegierungen auszuarbeiten.

In Röhren aus gewöhnlichem Glase, in welche das Thermoelement, geschützt durch ein unten zugeschmolzenes, dünnes Glasrohr, hineingesetzt war, wurden je 20 g der Legierungen zusammengeschmolzen. Die Glasröhren wurden nur von den stark bleihaltigen Legierungen angegriffen, während Thallium selbst in reinem Zustande das Glas nicht angriff. Zur Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit wurde das Schmelzrohr in einen mit Sand gefüllten Eisenzylinder gebracht und dieser noch mit einem Asbestzylinder umgeben, der während des Abkühlens oben und unten mit Asbestplatten verschlossen wurde.

Die Metalle wurden unter häufigem Umrühren auf 500° erhitzt und während der Abkühlung die Temperatur von etwa 450° an alle 10 Sekunden bis 200° abgelesen. Während des ganzen Versuches wurde ein Strom von Kohlensäure über die Schmelze geleitet, um eine Oxydation nach Möglichkeit zu verhindern. Der Abbrand war dann auch nur gering und betrug im höchsten Falle 0.23 g also 1.15 % der gesamten Menge. Aus diesem Grunde war es auch nicht nötig, die aus den eingewogenen Mengen berechneten Konzentrationen zu korrigieren.

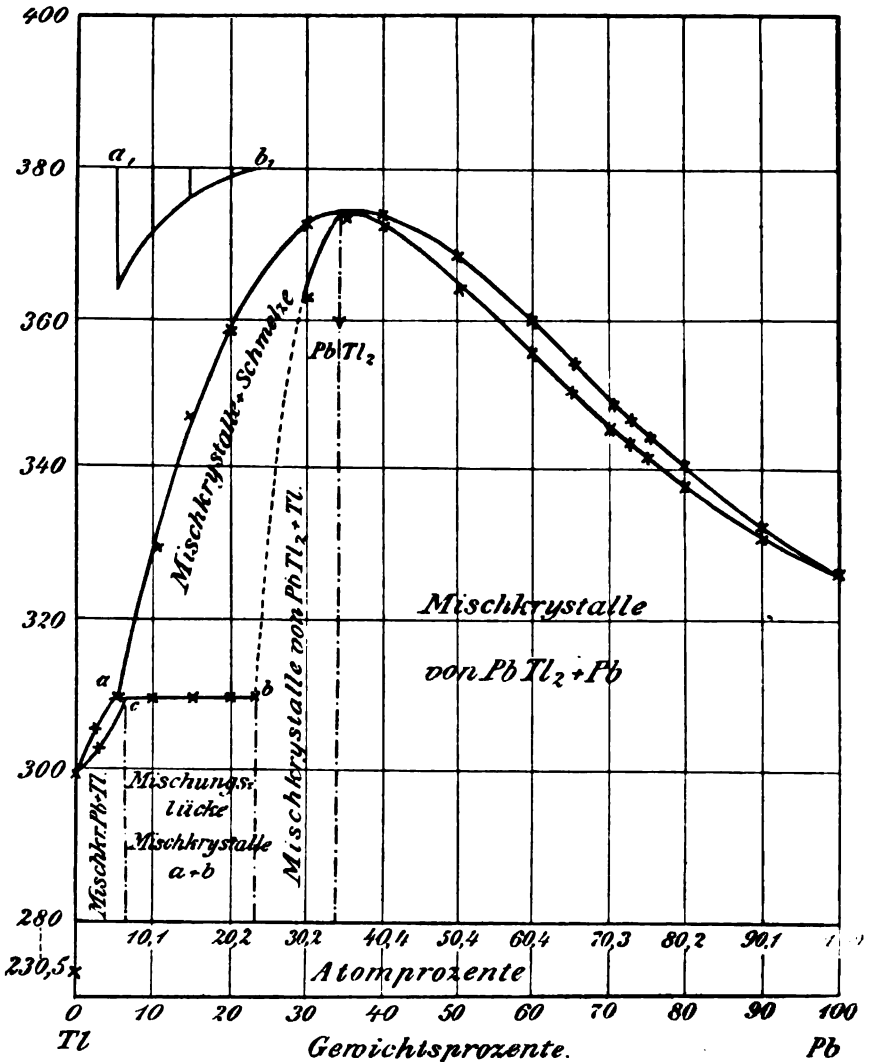
Die Abkühlungskurven wurden für jede Legierung zweimal aufgenommen und die Mittelwerte in das Diagramm eingetragen.

Die Resultate der thermischen Analyse der Blei-Thalliumlegierungen sind in dem Diagramm und der Tabelle zusammengestellt.

Wie aus dem Diagramm und der Tabelle ersichtlich ist, bilden die Komponenten zunächst zwischen 0 und 5 % Blei eine Reihe von Mischkrystallen. Von 5—24 % Blei findet sich eine Mischungslücke, welcher die Haltepunkte auf der Horizontalen ab entsprechen. Die Zeitdauern dieser Haltepunkte sind in dem Diagramm auf der Horizontalen $a_1 b_1$ durch Vertikale angegeben. Die Zusammensetzung des Mischkrystalls c auf Grundlage der von TAMMANN¹ an-

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 289.

gegebenen Methode genauer zu bestimmen wurde nicht versucht, da die Konzentration des Punktes σ entweder mit der des Punktes α zusammenfällt oder sich nur um etwa 1 % von jener unterscheidet.



Von 24—100 % Blei besteht eine zweite Reihe von Mischkristallen. Der Mischkristall mit 34 % Blei besitzt den höchsten Schmelzpunkt 374°; das Schmelzintervall wird hier Null, und da jener Zusammensetzung die einfache Formel $PbTl_2$ entspricht, so kann man diesen

Gew.- % Pb	Atom- % Pb	Temp. d. Beginns der Krystallisat. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. d. eutekt. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer der eutekt. Krystallis. in Sek.
100	100	325.5	—	—	—
90	90.13	333	180	—	—
80	80.23	340.5	170	—	—
75	75.27	344	160	—	—
72.5	72.79	345	170	—	—
70	70.36	345.5	180	—	—
65	65.33	353.5	170	—	—
60	60.35	360	180	—	—
50	50.37	368	160	—	—
40	40.35	373.3	160	—	—
35	35.33	373.7	180	—	—
30	30.16	371.5	190	—	—
20	20.23	358.2	130	309.5	10
15	15.19	347	120	309.5	40
10	10.13	329.5	100	309.7	90
5	5.07	—	—	309.4	170
2.5	2.54	305	160	—	—
0.5	0.51	300.4	170	—	—
0	0	299.4	—	—	—

Mischkrystall als Verbindung, welche sich einerseits mit Thallium, andererseits mit Blei mischt, auffassen.

Die Struktur¹ der Legierungen entspricht im allgemeinen dem Diagramm. Bei 5% Blei war der Schliff fast homogen, während man auf den Schliffen von 5—24% Blei zwei Strukturelemente unterscheiden konnte. Zwischen 24 und 34% Blei sah man die silbergrauen Mischkrystalle der Verbindung PbTl_2 , umgeben von dunklen, bläulich angelaufenen thalliumreicheren Partien. Der Schliff mit 34% Blei war wieder ganz homogen und zeigte große, silbergraue, sechseckige, durch feine Linien voneinander getrennte Polygone. Auf den bleireicheren Schliffen waren die Polygone der Mischkrystalle von helleren, nach dem Ätzen mit Salpetersäure gelblich erscheinenden bleireichen Schichten und Körnchen umgeben.

Sämtliche Reguli waren sehr weich und die Verbindung PbTl_2 scheint noch weicher und oxydationsfähiger zu sein als ihre Komponenten. Die Schliffe waren gegen Luft und zwar besonders gegen

¹ Man kann die Legierungen auf Putzleder, das mit Öl stark getränkt ist, gut polieren und durch Reiben auf trockenem Putzleder mehrere Stunden glänzend erhalten.

feuchte äußerst empfindlich und überzogen sich daher, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln angewandt wurden, sofort nach dem Polieren mit einer grauen Oxydschicht.

Schließlich suchte ich noch den Einfluß von Blei auf die Temperatur des bereits bekannten¹ Umwandlungspunktes des Thalliums zu bestimmen. Den Umwandlungspunkt selbst fand ich bei 230.5° C. Nach Zusatz von 5 % Blei war er aber nicht mehr zu finden, und selbst nach einem Zusatz von 2.5 % Blei und sogar 0.5 % Blei konnte bei einer Menge von 30 g mit dem Quecksilberthermometer ein deutlicher Wärmeeffekt nicht mehr beobachtet werden; es muß also dahingestellt bleiben, ob der Umwandlungspunkt des Thalliums durch Blei erhöht oder erniedrigt wird.

Herrn Professor TAMMANN, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und gütige Unterstützung bei ihrer Ausführung verdanke, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

¹ LEVIN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 37. — CHIKASHIGÉ, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 334.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität, 13. Dez. 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1907.

Ruer, Palladium-Bleilegierungen.

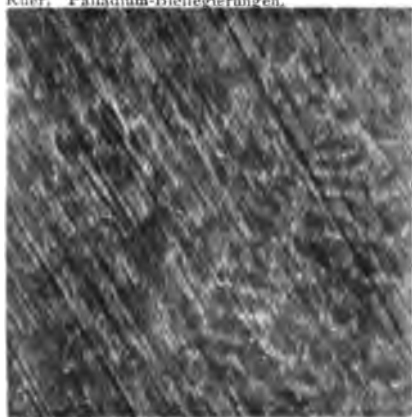


Fig. 1.
91% Pd + 9% Pb
An der Luft geätzt.
70fache Vergrößerung.

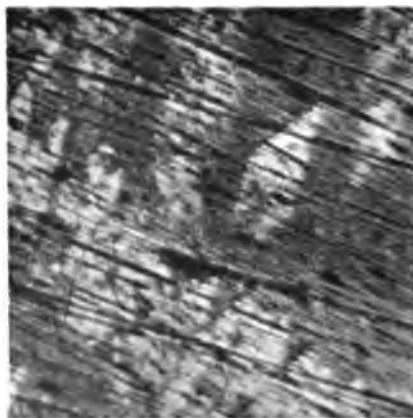


Fig. 2.
90% Pd + 10% Pb
An der Luft geätzt.
70fache Vergrößerung.

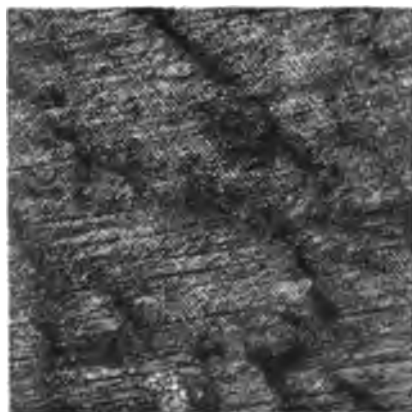


Fig. 3.
80% Pd + 20% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

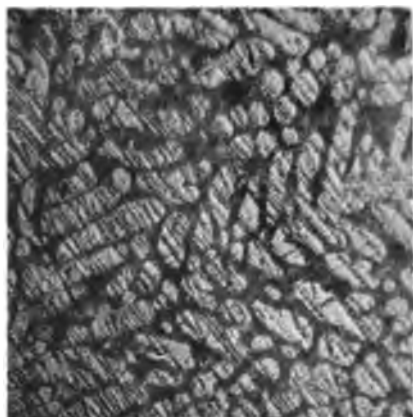


Fig. 4.
77 1/2% Pd + 22 1/2% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

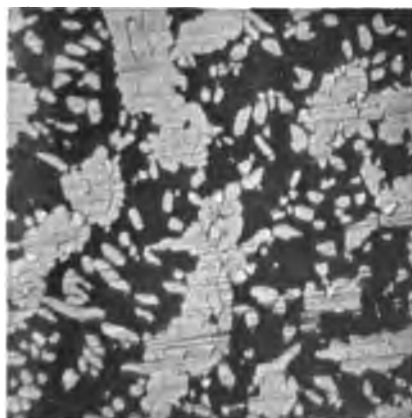


Fig. 5.
70% Pd + 30% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

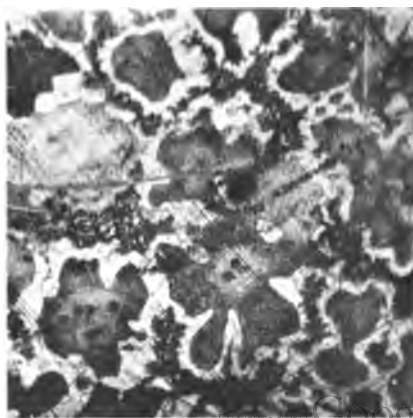


Fig. 6.
58% Pd + 42% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

Ruer. Palladium-Bleilegierungen.

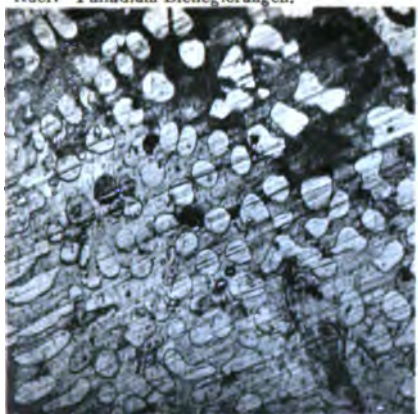


Fig. 7.
53% Pd + 48% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

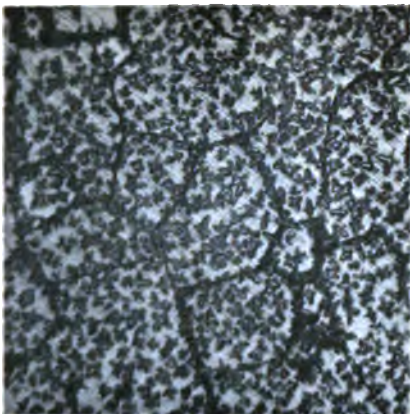


Fig. 8.
60% Pd + 40% Pb
Mit conc. Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

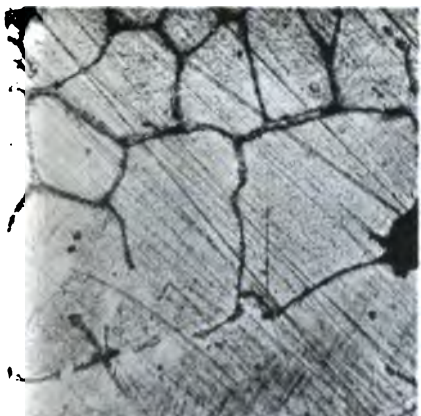


Fig. 9.
60% Pd + 40% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

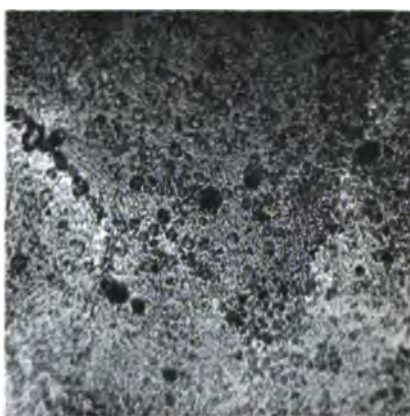


Fig. 10.
65% Pd + 35% Pb
Mit verdünnter Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 11.
75% Pd + 25% Pb
Mit conc. Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

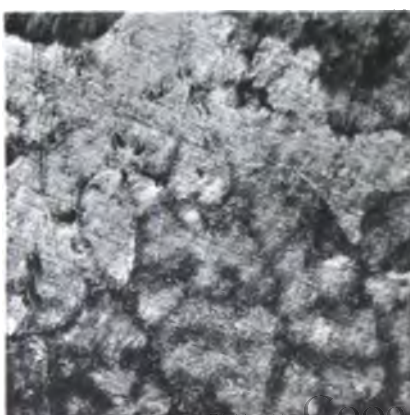


Fig. 12.
80% Pd + 10% Pb
Mit conc. Salpetersäure geätzt.
70fache Vergrößerung.

Legierungen des Bleies mit Thallium und Indium.



Fig. 1. Tl. V. 60.

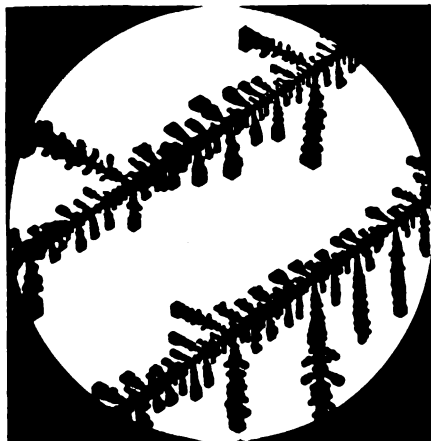


Fig. 2. Tl. V. 60.



Fig. 3. Pb. V. 8.

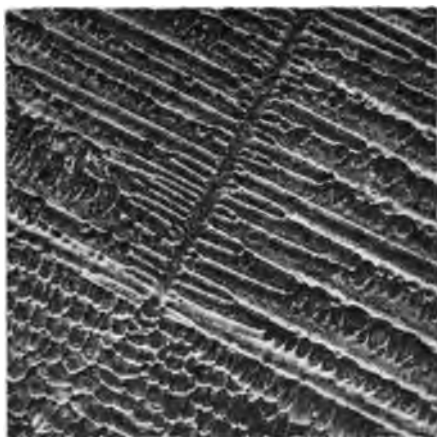


Fig. 4. Pb + 66% Tl. V. 20.

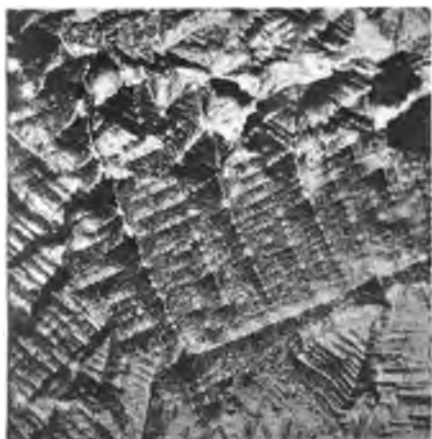


Fig. 5. Pb + 13,6% Tl. V. 10.



Fig. 6. Pb + 40,4% In. V. 10.

Atomprocente.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,
einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.
Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Im Januar 1907 ist erschienen:

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

G. Tammann

in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.

Preis M. 9.—.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

- I. Die Wärmeausdehnungen der Lösungen des Wassers.
- II. Die physikalische Deutung des Satzes: Das Volumen der Lösungen verhält sich Temperaturänderungen gegenüber wie das Volumen des einem höheren Druck unterworfenen Lösungsmittels.
- III. Die Abhängigkeit des Volumens der Lösungen vom Druck.
- IV. Die Druck-Temperaturkurven der Lösungen bei konstantem Volumen.
- V. Zusammenfassung der Regeln über die Volumenänderungen der Lösungen bei Änderung der Temperatur und des Druckes.
- VI. Abnorme Ausdehnung der Lösungen.
- VII. Das über die Wärmeausdehnung von Lösungen in Wasser vorliegende Beobachtungsmaterial.
- VIII. Die Wärmeausdehnung der Lösungen in Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton.
- IX. Die Volumenänderungen bei der Bildung, Mischung und Neutralisation von Lösungen.
- X. Die thermischen Eigenschaften der Lösungen.
- XI. Der Einfluß des Druckes auf die Eigenschaften der Lösungen.
- XII. Über die Änderung der Brechungskoeffizienten bei der Verdünnung, der Bildung und der Neutralisation von Lösungen.
- XIII. Die Oberflächenspannung in Beziehung zum inneren Druck der Lösungen.
- XIV. Über die Beziehungen des inneren Druckes zur Dampfspannung.

